

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

A61K 7/02

C08L 83/04

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123276.8

[43] 公开日 2002 年 12 月 25 日

[11] 公开号 CN 1386489A

[22] 申请日 2002.6.14 [21] 申请号 02123276.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.14 [33] FR [31] 01/07777

[71] 申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 V·菲拉里 J·蒙德特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 15 页 说明书 38 页

[54] 发明名称 基于以硬化形式结构化的硅油的组合物,尤其是在美容化妆中的应用

[57] 摘要

本发明涉及一种生理可接受的组合物,特别是美容化妆组合物,其包含含有至少一种硅油的液体脂肪相,用一种聚合物、固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷来结构化,所述聚合物的重均分子量为 500 - 500000,并含有至少一个部分,该部分包含:至少一个聚有机硅氧烷基团,由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成,和至少两个能建立氢相互作用的基团,该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

ISSN1008-4274

1. 一种包含含有至少一种硅油的液体脂肪相的组合物，其由下列组合结构化：

5 1) 至少一种胶凝剂，其由重均分子量为 500 - 500000 的聚合物(均聚物或共聚物)组成，该聚合物含有至少一个部分，所述部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者为接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立与氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰胺基、胍基、

10 和双胍基、和它们的组合，条件是至少一个基团不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 在所述液体脂肪相中可以溶解，和

2) 固体颗粒，和

3) 至少一种两亲性硅氧烷，

15 所述液体脂肪相、聚合物、固体颗粒和两亲性硅氧烷形成生理上可接受的介质。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中，所述固体颗粒选自填料和颜料。

3. 根据权利要求 2 的组合物，其中，所述固体颗粒是粉末或纤维形式的亲水颗粒。

20 4. 根据权利要求 3 的组合物，其中，所述亲水颗粒是选自氧化锌、氧化铁和氧化钛的颜料。

5. 根据权利要求 1 - 4 的任一项的组合物，其中，所述两亲性硅氧烷选自没有胶凝活性的油型硅氧烷。

25 6. 根据权利要求 5 的组合物，其中，所述硅氧烷选自二甲聚硅氧烷共聚醇、烷基甲聚硅氧烷共聚醇、聚甘油化的硅氧烷、含有全氟侧基且含有甘油化侧基的硅氧烷、含有聚氧化乙烯化的、聚氧化丙烯化的和全氟侧基的硅氧烷、含有硅氧烷嵌段和除了聚醚以外的亲水嵌段的共聚物，和硅氧烷接枝的多糖。

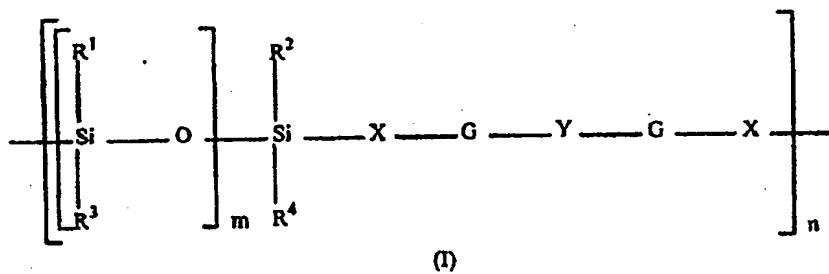
30 7. 根据权利要求 1 - 4 的任一项的组合物，其中，所述两亲性硅氧烷是至少部分交联的硅氧烷树脂。

8. 根据权利要求 7 的组合物，其中，所述硅氧烷树脂是含有烷

基聚醚基团的硅氧烷树脂，或用 $\alpha,\omega$ -二烯部分交联的、含有亲水聚氧化乙烯化的和聚氧化丙烯化的侧链和疏水烷基侧链的硅氧烷树脂。

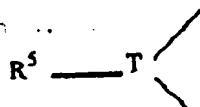
9. 根据权利要求1-4的任一项的组合物，其中，(多种)两亲性硅氧烷选自氧化乙烯化的聚二甲基硅氧烷和氧化乙烯化/氧化丙烯化的聚二甲基硅氧烷。

10. 根据权利要求1-9的任一项的组合物，其中，用作胶凝剂的聚合物包含至少一种对应于下式的部分：



10 其中：

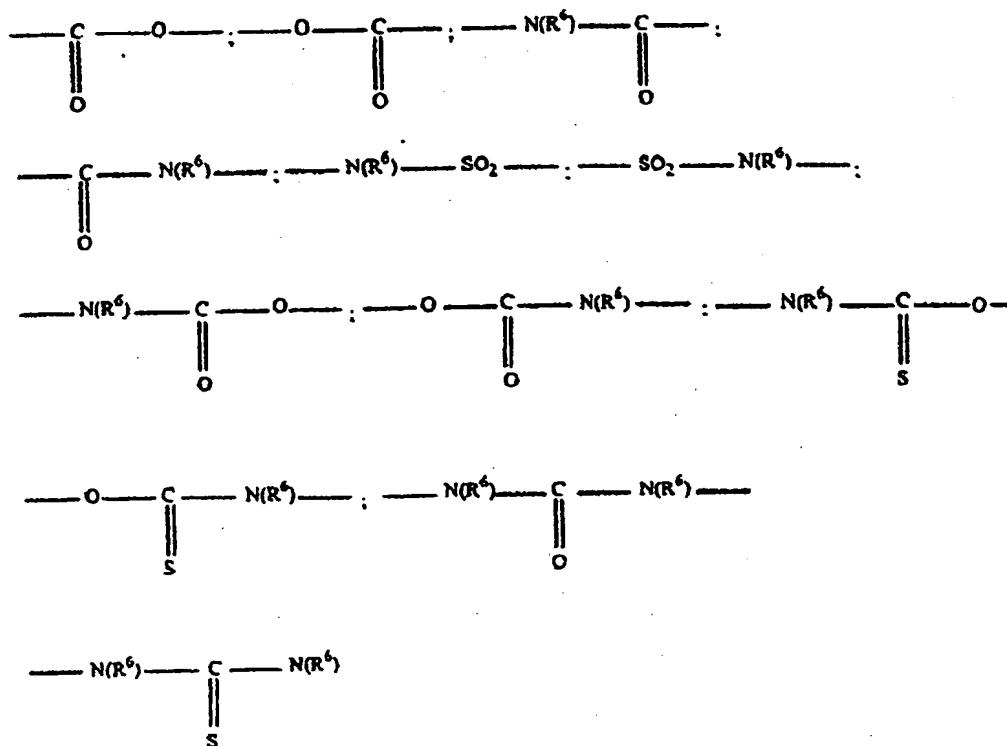
- 1)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是相同或不同的，表示选自下列基团：
  - 直链、支链或环状，饱和或不饱和的， $C_1 - C_{10}$ 的基于烃的基团，在其链中可能含有一个或多个氧、硫和/或氮原子，并且可能部分或全部用氯原子取代，
  - $C_6 - C_{10}$ 芳基，任选的是用一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代，
  - 可能含有一个或多个氧、硫和/或氮原子的聚有机硅氧烷链；
- 2) 基团X可以相同或不同，表示直链或支链的 $C_1 - C_{10}$ 亚烷基二基，可能在其链中含有一个或多个氧和/或氮原子；
- 3) Y是饱和或不饱和的 $C_1 - C_{10}$ 直链或支链的二价的亚烷基、亚芳基、环亚烷基、烷基亚芳基或芳基亚烷基，可能包含一个或多个氧、硫和/或氮原子，和/或带有下列原子或原子组之一作为取代基：
  - 氯、羟基、 $C_3 - C_8$ 环烷基、 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_5 - C_{10}$ 芳基、任选用1-3个 $C_1 - C_3$ 烷基取代的苯基、 $C_1 - C_3$ 羟烷基和 $C_1 - C_6$ 氨基烷基，或者
- 4) Y表示相当于下式的基团：

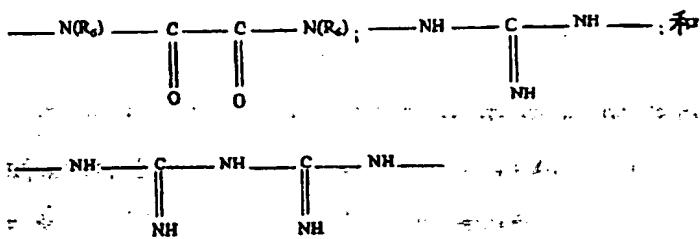


其中：

- $T$  表示直链或支链、饱和或不饱和的  $C_3 - C_{24}$  三价或四价的基于烃的基团，任选用聚有机硅氧烷链取代，并且可能含有一个或多个选自  $O$ 、 $N$  和  $S$  的原子，或者  $T$  表示选自  $N$ 、 $P$  和  $Al$  的三价原子，和
- $R^5$  表示直链或支链的  $C_1 - C_{50}$  烷基或聚有机硅氧烷链，可能含有一个或多个酯、酰胺、尿烷、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲和/或磷酸胺基团，这些基团可能连接到该聚合物的另一个链上；

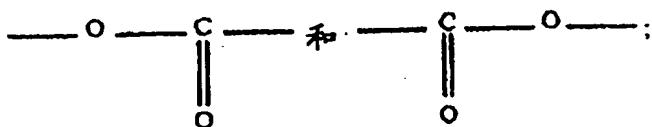
5) 基团  $G$  可以是相同或不同的，表示选自下列基团的二价基团：





其中, R<sup>6</sup> 表示氢原子或直链或支链的 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 烷基, 条件是聚合物的至少 50% 的基团 R<sup>6</sup> 表示氢原子并且聚合物的基团 G 的至少两个是除了下列基团以外的基团:

5

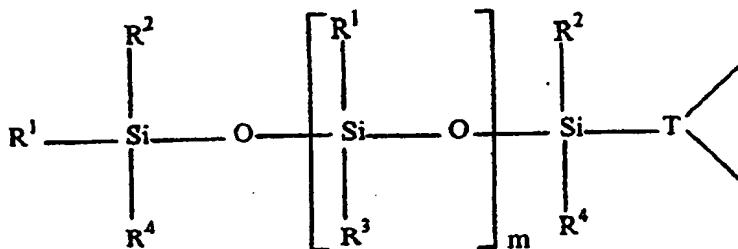


6) n 是 2 - 500 的整数, 优选的是 2 - 200, 且 m 是 1 - 1000 的整数, 优选的是 1 - 700, 更优选的是 6 - 200.

11. 根据权利要求 10 的组合物, 其中, Y 表示选自下列基团:

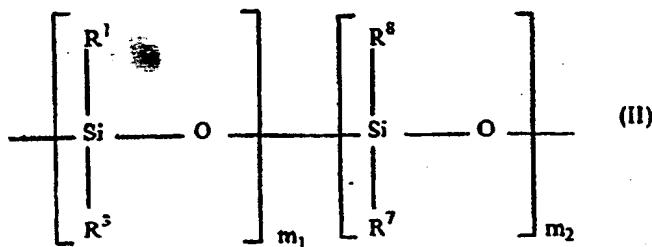
10

- a) 直链 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>, 优选的是 C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> 的亚烷基,
- b) C<sub>30</sub> - C<sub>56</sub> 支链的亚烷基, 可能包含环和非共轭的不饱和物,
- c) C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub> 环亚烷基,
- d) 任选用一个或多个 C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub> 烷基取代的亚苯基,
- e) 包含 1 - 5 个酰胺基的 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 亚烷基,
- f) 包含一个或多个选自羟基、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> 环烷、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 羟烷基和 C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> 烷基氨基的取代基的 C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 亚烷基,
- g) 具有下式的聚有机硅氧烷链:



20 其中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、T 和 m 是如上所定义的,

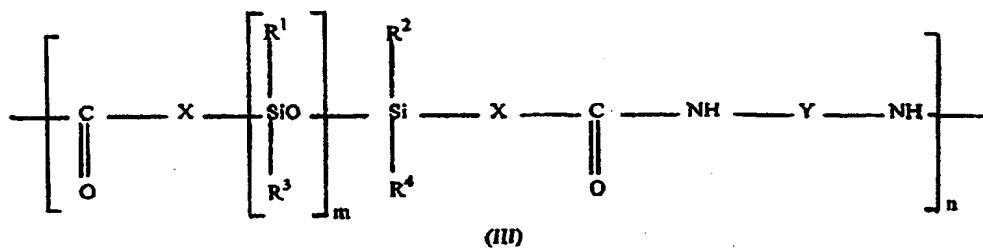
12. 根据权利要求 1 – 9 的任一项的组合物，其中，用作胶凝剂的聚合物含有至少一个对应于下式 (II) 的部分：



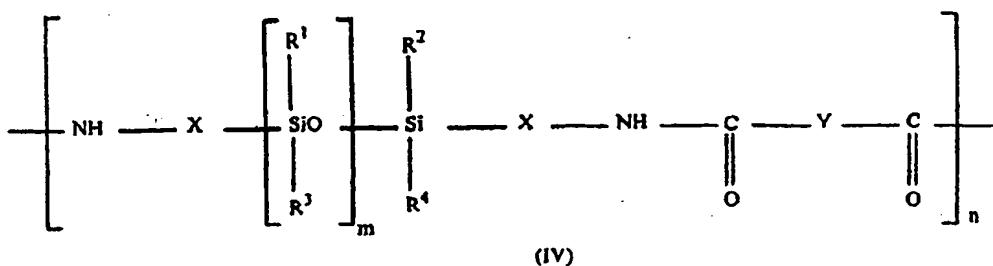
5 其中：

- R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 可以是相同或不同的，并且是如上述权利要求 10 中对分子式 (I) 所定义的，
- R<sup>7</sup> 表示如上对 R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 所定义的基团，或者表示具有式-X-G-R' 的基团，其中，X 和 G 是如上权利要求 10 中对分子式 (I) 所限定的且 R' 表示氢原子或直链或支链或环状、饱和或不饱和的 C<sub>1</sub> – C<sub>50</sub> 的基于烃的基团，任选在其链中包含一个或多个选自 O、S 和 N 的原子，任选用一个或多个氟原子和/或一个或多个羟基取代，或者任选用一个或多个 C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub> 烷基取代的苯基，
- R' 表示式-X-G-R' 的基团，其中，X、G 和 R' 是如上所限定的，
- m<sub>1</sub> 是 1 – 998 的整数，和
- m<sub>2</sub> 是 2 – 500 的整数。

10 13. 根据权利要求 10 的组合物，其中，所述聚合物包含至少一个式 (III) 或 (IV) 的部分：



20 或

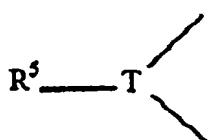


其中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 、 $m$  和  $n$  是如权利要求 10 中所定义的。

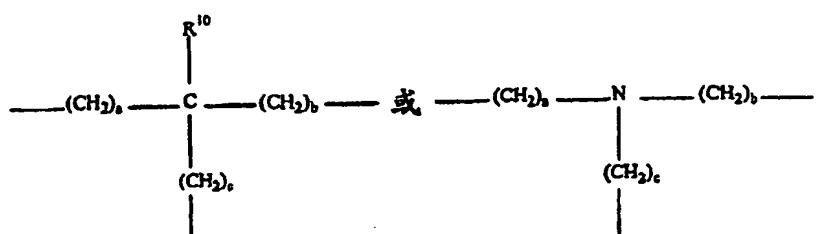
14. 根据权利要求 10 和 13 的任一项的组合物, 其中,  $\text{X}$  和/或  $\text{Y}$  表示在其亚烷基部分中含有至少一种下列成分的基团:

5 1°) 1 - 5 个酰胺、脲或氨基甲酸酯基团,  
 2°)  $\text{C}_5 - \text{C}_6$  环烷基, 和  
 3°) 任选用 1 - 3 个相同或不同的  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基取代的亚苯基, 和  
 /或用用至少一种选自下列基团的成分取代亚苯基:  
 - 羟基,  
 10 -  $\text{C}_3 - \text{C}_6$  环烷基,  
 - 1 - 3 个  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷基,  
 - 任选用 1 - 3 个  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  烷基取代的苯基,  
 -  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  羟烷基, 和  
 -  $\text{C}_1 - \text{C}_6$  氨基烷基。

15. 根据权利要求 10 - 13 的任一项的组合物, 其中,  $\text{Y}$  表示:



其中,  $\text{R}^5$  表示聚有机硅氧烷链且  $\text{T}$  表示具有下式的基团:



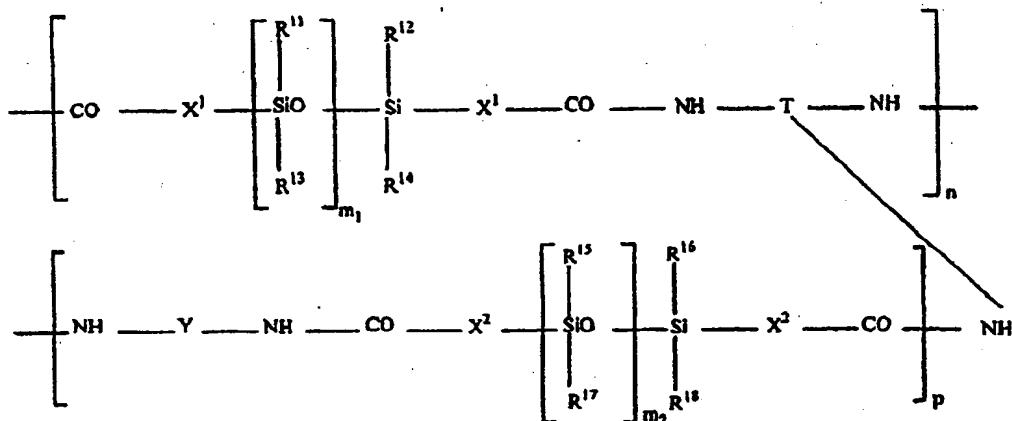
20

其中,  $a$ 、 $b$  和  $c$  各自独立地是 1 - 10 的整数,  $\text{R}^{10}$  是氢原子或一个基

团，如在权利要求 20 中为  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  定义的那些基团。

16. 根据权利要求 10-13 的任一项的组合物，其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  各自独立地表示直链或支链的  $C_1-C_{10}$  烷基，优选的是  $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $n-C_3H_7$  或异丙基；聚有机硅氧烷链或任选用 1-3 个甲基或乙基取代的 5 苯基。

17. 根据权利要求 1 的组合物，其中，用作胶凝剂的聚合物包含至少一个具有下式的部分：

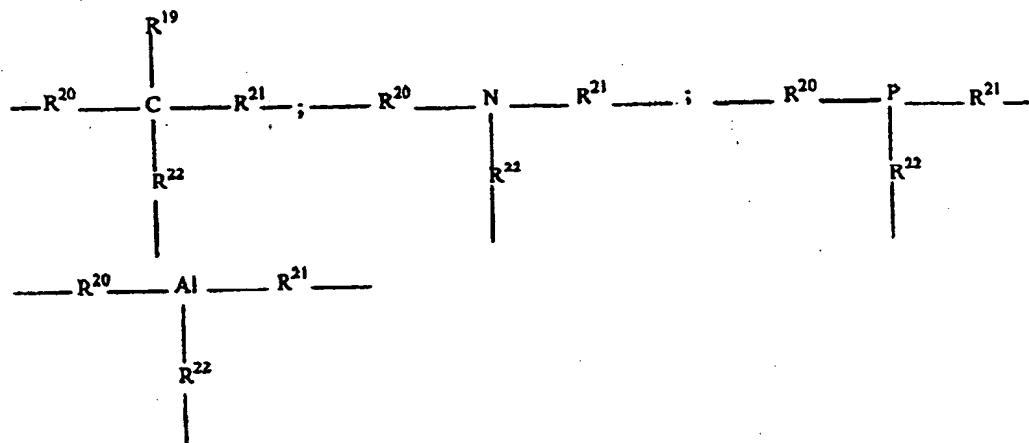


(VII)

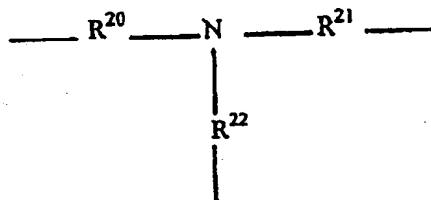
10 其中， $X^1$  和  $X^2$  可以是相同或不同的，并具有在权利要求 10 中为  $X$  赋予的意义， $n$ 、 $Y$  和  $T$  是如在权利要求 10 中所限定的， $R^{11}-R^{14}$  是选自与权利要求 10 的  $R^1-R^4$  相同的基团， $m_1$  和  $m_2$  是 1-1000 的数， $p$  是 2-500 的整数。

18. 根据权利要求 17 的组合物，其中：

15 -  $p$  是 1-25，优选的是 1-7 的整数，  
 -  $R^{11}-R^{14}$  是甲基，  
 -  $T$  相当于下式之一：



其中,  $R^{19}$  是氢原子或选自对  $R^1 - R^4$  限定的基团,  $R^{20}$ 、 $R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地是直链或支链的亚烷基, 更优选的是对应于下式:

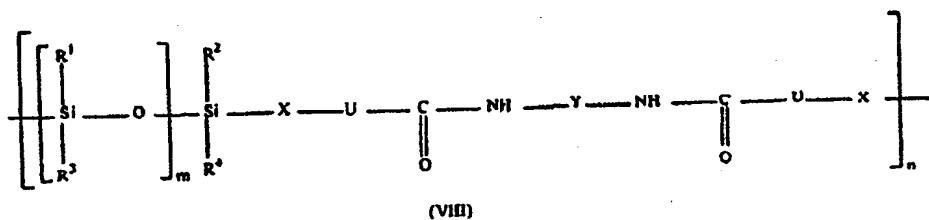


5

$R^{20}$ 、 $R^{21}$ 和 $R^{22}$ 尤其表示 $-CH_2-CH_2-$ ，

- $m_1$  和  $m_2$  在 15 - 500 范围内, 优选的是 15 - 45,
- $X^1$  和  $X^2$  表示  $-(CH_2)_{10}-$ , 和
- $Y$  表示  $-CH_2-$ 。

19. 根据权利要求 1 - 9 的任一项的组合物，其中，所述聚合物包含至少一个对应于下式的部分：

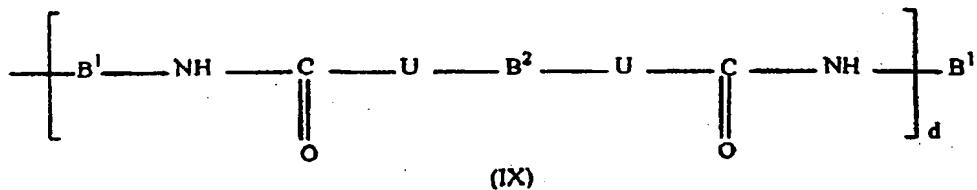


其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、X、Y、m和n具有上面对权利要求20中的式(I)所赋予的意义, U表示-O-或-NH-,  
或者

Y 表示  $C_5 - C_{12}$  环脂肪族或芳香族基团，其可以用  $C_1 - C_{15}$  烷基或

$C_5 - C_{10}$  芳基取代；例如选自亚甲基-4, 4-双环己基、由异佛尔酮二异氰酸酯衍生的基团、2, 4-和2, 6-甲代亚苯基、1, 5-亚蔡基、对亚蔡基和4, 4'-二亚苯基甲烷的基团或Y表示直链或支链的 $C_1 - C_{10}$ 亚烷基或 $C_4 - C_{12}$ 环亚烷基。

5 Y表示聚氨酯或聚脲嵌段，相当于若干个二异氰酸酯分子与二醇或二胺型偶联剂的一个或多个分子的缩合，其对应于下式：



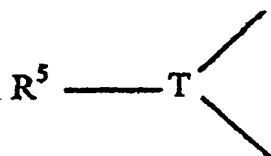
其中， $B^1$ 是选自以上对于Y所给出的基团，U是-0-或-NH-，且 $B^2$ 选自：

10 ● 直链或支链的 $C_1 - C_{10}$ 亚烷基，它可以任选地含有可离子化的基团，如羧酸或磷酸基团，或者可中和或可季铵化的叔胺基团；

●  $C_5 - C_{12}$ 环亚烷基，任选地含有烷基取代基，例如1-3个甲基或乙基，或亚烷基，如二醇基自由基：环己二甲醇，

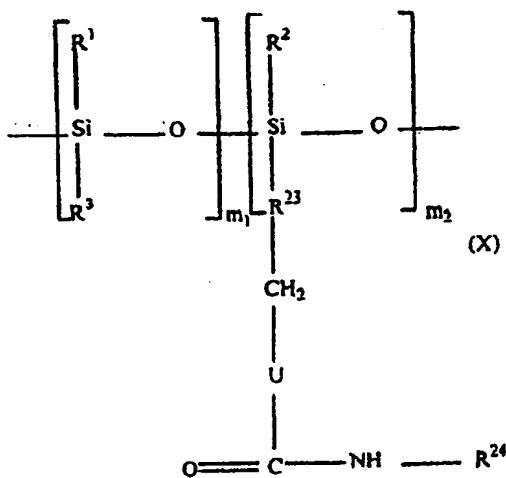
● 可以任选含有 $C_1 - C_3$ 烷基取代基的亚苯基，和

15 ● 下式的基团：



其中，T是可能含有一个或多个杂原子如氧、硫和氮的基于烃的三价基团， $R^5$ 是聚有机硅氧烷链或者直链或支链的 $C_1 - C_{10}$ 烷基链。

20 20. 根据权利要求1-9的任一项的组合物，其中，所述聚合物包含至少一个具有下式的部分：

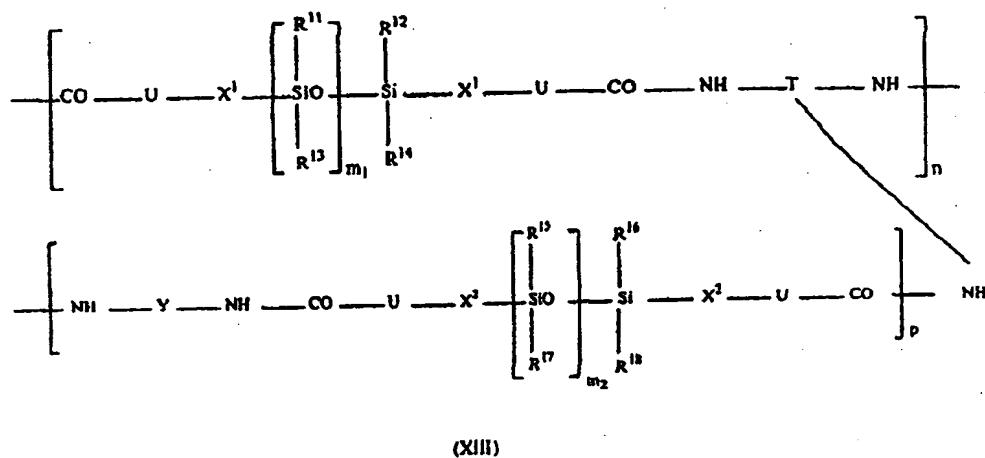


其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m_1$  和  $m_2$  具有以上为式(I)给出的意义,

- $U$  表示  $O$  或  $NH$ ,
- $R^{23}$  表示  $C_1 - C_{10}$  的亚烷基, 任选包含一个或多个选自  $O$  和  $N$  的杂原子, 或者亚苯基, 和
- $R^{24}$  选自直链、支链或环状, 饱和或不饱和  $C_1 - C_{50}$  烷基, 和任选用 1 - 3 个  $C_1 - C_3$  烷基基团取代的苯基.

21. 根据权利要求 1 - 9 的任一项的组合物, 其中, 用作胶凝剂的聚合物包含至少一个具有下式的部分:

10



(XIII)

其中,  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的, 具有在权利要求 10 中对  $X$  给出的意义,  $n$ 、 $Y$  和  $T$  如权利要求 10 中所限定,  $R^{11} - R^{18}$  是选自与权利要求 10 的  $R^1 - R^4$  相同的基团,  $m_1$  和  $m_2$  是在 1 - 1000 范围内的数,  $p$  是在 2 - 500 范围内的整数.

15

22. 根据权利要求 10 – 21 的任一项的组合物，其中，用作胶凝剂的聚合物还包括包含两个能建立氢相互作用的基于烃的部分，其选自酯、酰胺、磷酸胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲和硫脲基团、和它们的组合。

5 23. 根据权利要求 22 的组合物，其中，所述共聚物是嵌段共聚物或接枝共聚物。

10 24. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其中，所述聚合物占组合物总重量的 0.5% – 80%，优选的是 2% – 60%，更优选的是 5 – 40%，所述固体颗粒占组合物总重量的 0.1% – 90%，优选的是 1% – 70%，更优选的是 2% – 50%，所述两亲性硅氧烷占组合物总重量的 0.1% – 20%，优选的是 0.1% – 10%。

25. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其中，所述液体脂肪相包含大于 40 重量%，优选的是大于 50 重量% 的硅油。

15 26. 根据权利要求 25 的组合物，其中，所述液体脂肪相还含有非硅油。

27. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其中，所述液体脂肪相占组合物总重量的 5% – 99%，优选的是 20% – 75%。

28. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其特征在于其构成用于角蛋白材料的护理和/或治疗和/或化妆组合物。

20 29. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其特征在于其还含有至少一种美容化妆或皮肤用活性剂。

30 30. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其特征在于其含有至少一种选自水、抗氧化剂、必需油、防腐剂、香料、脂溶性聚合物，尤其是基于烃的脂溶性聚合物如聚亚烷基或聚月桂酸乙烯酯、液体脂肪相胶凝剂、蜡、树胶、树脂、表面活性剂例如磷酸三，油醇酯、由软化剂、保湿剂、维生素、液体羊毛脂、必需脂肪酸、脂溶性防晒剂或可溶于多元醇的防晒剂组成的附加化妆品或皮肤活性剂、和它们的混合物的添加剂。

31. 根据前述权利要求的任一项的组合物，其特征在于它是透明无水硬凝胶形式的，特别是透明无水条形的。

32. 一种用于皮肤、嘴唇和/或覆盖物的结构化的固体化妆组合物，其含有由至少一种其量足以化妆皮肤、嘴唇和/或覆盖物的颜料组

成的亲水固体颗粒、至少一种两亲硅氧烷和包含至少一种硅油的液体连续脂肪相，其用至少一种聚合物(均聚物或共聚物)结构化，所述聚合物的重均分子量为500-500000，并含有至少一个部分，该部分包含：

5 - 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的1-1000个有机硅氧烷单元组成，和  
 - 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，  
 10 该聚合物在室温下为固体并且在25-250℃的温度下可溶于所述液体脂肪相中，所述组合物是固体形式的，并且所述颜料、液体脂肪相、两亲性硅氧烷和聚合物形成生理上可接受的介质。

33. 根据权利要求38的组合物，其特征在于它是自支撑的。  
 34. 一种结构化的口红组合物，其含有由至少一种其量足以化妆嘴唇的颜料组成的亲水固体颗粒、至少一种两亲性硅氧烷和包含至少一种硅油的液体连续脂肪相，其用至少一种聚合物(均聚物或共聚物)结构化，所述聚合物的重均分子量为500-500000，并含有至少一个部分，该部分包含：

15 - 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的1-1000个有机硅氧烷单元组成，和  
 - 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，  
 20 该聚合物在室温下为固体并且在25-250℃的温度下可溶于所述液体脂肪相中，  
 25 所述组合物是固体形式的，并且所述颜料、液体脂肪相、两亲性硅氧烷和聚合物形成生理上可接受的介质。

30 35. 根据权利要求34的组合物，其中，所述聚合物包含至少一种对应于下式之一的部分：权利要求10的式(I)、权利要求12的式(II)、权利要求13的式(III)和(IV)、权利要求17的式(VII)、权利要求19的式(VIII)、权利要求20的式(X)和权利要求21的式(XIII)。  
 36. 根据权利要求1-33的任一项的组合物，其特征在于它是睫

毛饼、眼线膏、粉底、口红、胭脂、除臭剂制品、卸装制品、身体化妆品、眼影、搽面粉或遮盖用化妆品形式的。

37. 一种用于皮肤、嘴唇和/或覆盖物，特别是嘴唇的化妆条，其含有由至少一种其量足以化妆皮肤、嘴唇和/或覆盖物的颜料组成的亲水固体颗粒，至少一种两亲性硅氧烷和包含至少一种硅油的液体连续脂肪相，其用至少一种聚合物(均聚物或共聚物)结构化，所述聚合物的重均分子量为 500 – 500000，并含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 – 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

所述颜料、液体脂肪相、两亲性硅氧烷和聚合物形成生理上可接受的介质。

38. 一种用于人类角蛋白材料的美容护理、化妆或治疗方法，其包括向角蛋白材料上涂抹根据前述权利要求的任一项的美容化妆组合物。

39. 足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷在美容化妆组合物中或者用于制造生理上可接受的组合物中的应用，该组合物含有包含至少一种硅油的液体连续脂肪相，以便以硬度为 20 – 2000 gf，优选的是 20 – 900 gf，更优选的是 20 – 600 gf 的自支撑固体形式使所述组合物结构化，所述聚合物的重均分子量为 500 – 500000，并含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 – 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 – 250℃的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

40. 根据前述权利要求的应用，其特征在于所述聚合物包含至少

一种对应于下列各式之一的部分：权利要求 10 的式(I)、权利要求 12 的式(II)、权利要求 13 的式(III)和(IV)、权利要求 17 的式(VII)、权利要求 19 的式(VIII)、权利要求 20 的式(X)和权利要求 21 的式(XIII)。

5 41. 在化妆品组合物中或者在制造生理上可接受的、刚性、自支撑、有光泽和/或抗迁移的组合物中，含有至少一种硅油的液体脂肪相的应用，其基本用足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷结构化，所述聚合物重均分子量为 500 – 500000，含有至少一个部分，该部分包含：

10 - 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 – 1000 个有机硅氧烷单元组成，和  
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

15 该聚合物在室温下为固体并且在 25 – 250℃的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

42. 根据前述权利要求的应用，其特征在于所述聚合物包含至少一种对应于下列各式之一的部分：权利要求 10 的式(I)、权利要求 12 的式(II)、权利要求 13 的式(III)和(IV)、权利要求 17 的式(VII)、  
20 权利要求 19 的式(VIII)、权利要求 20 的式(X)和权利要求 21 的式(XIII)。

43. 在化妆品组合物中或者在制造生理上可接受的组合物中，足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷的应用，该组合物含有包含至少一种硅油的液体连续脂肪相，以便以自支撑形式结构化所述组合物，所述聚合物重均分子量为 500 – 500000，并含有至少一个部分，该部分包含：

25 - 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 – 1000 个有机硅氧烷单元组成，和  
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、  
30 和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，  
该聚合物在室温下为固体并且在 25 – 250℃的温度下可溶于所述液体

脂肪相中。

44. 在化妆品组合物中或者在制造生理上可接受的组合物中，含有至少一种硅油的连续液体脂肪相作为限制所述组合物的迁移的试剂的应用，其基本用足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷结构化，所述聚合物的重均分子量为 500 - 500000，含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

45. 根据权利要求 39 - 44 的应用，其中，所述组合物的硬度为 15 20 - 2000 gf，优选的是 20 - 900 gf，更优选的是 20 - 600 gf。

46. 一种限制含有包含至少一种硅油的液体脂肪相、亲水固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷的化妆品组合物迁移的美容化妆方法，其包括用足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)使所述脂肪相结构化，所述聚合物的重均分子量为 500 - 500000，含有至少一个部分，20 该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

基于以硬化形式结构化的硅油的组合物，尤其是在美容化妆中的应用

5 技术领域

本发明涉及一种用于皮肤包括头皮和/或人的嘴唇的护理和/或治疗和/或化妆组合物，其含有包含至少一种用特定聚合物凝胶化的硅油，其尤其是浇注化妆品形式的，特别是化妆条形式的，例如口红，其应用产生有光泽且抗迁移的附着。

10 本发明更具体地涉及化妆品和皮肤用组合物，如化妆制品，其具有保持能力、抗转移性和稳定性。

现有技术

在化妆品或皮肤用制品中常常发现结构化的，即凝胶化的和/或硬化液体脂肪相；在固体组合物中尤其是这种情况，如除臭剂、唇膏、15 口红、眼影、遮盖制品和浇注底粉。在蜡或填料的帮助下获得这种结构化。遗憾的是，这些蜡和填料具有使组合物无光泽的趋势，这并不总是希望的，特别是对于口红。

对于本专利申请的目的，表述“液体脂肪相”是指在室温(25°C)和大气压(760 mmHg)为液体的脂肪相，其由一种或多种在室温下为液体也称为油的脂肪物质组成，它们是相互相容的并且含有硅油。

对于本专利申请的目的，表示“结构化的液体脂肪相”是指这种结构化的相不会在手指之间流动并且至少是增稠的。

25 除了在皮肤或嘴唇上附着以后限制该相向皱纹和细纹中迁移以外(这是对于口红或眼影是特别希望的)，液体脂肪相的结构化使其可能特别地限制其从固体组合物中渗出。具体地，携带染料的液体脂肪相大量迁移导致在嘴唇或眼睛周围的难看的效果，这特别加重了皱纹和细纹。这种迁移常常被女性作为传统口红以及眼影的主要缺陷提及。术语“迁移”是指在嘴唇或皮肤上附着的组合物移动到其原始的涂抹线之外。

30 光泽基本是与液体脂肪相的性质相关的。因此，为了提高口红的光泽，可以减少组合物中蜡和填料的含量，但是在这种情况下，液体脂肪相的迁移增加。换言之，制备具有适当硬度的条所需的蜡的含量和

填料的含量是附着物光泽的限制因素。

文献 EP-A-1068856[1]描述了包含用聚合物结构化的液体脂肪相的无蜡固体化妆品组合物，其中，脂肪相主要是非硅油的油。

使用基于硅油的脂肪相目前使得当这些油为非挥发性或相对非挥发性时，可以获得具有长效保持能力的化妆品组合物，即尤其是颜色随时间的良好保持能力(没有颜色变化且不褪色)，和当硅油为挥发性时获得抗转移的组合物，也就是说这些组合物不会附着到诸如与化妆薄膜接触的玻璃杯、茶杯、织物或香烟这样的载体上。

目前，硅油在化妆品中的使用受到能使这些介质胶凝并由此能够生产诸如浇注口红或粉底的固体形式的组合物的少数分子限制。其脂肪相主要是基于硅氧烷的化妆品组合物的使用，在大多数情况下产生与化妆品中传统使用的成分的相容性问题。

在文献 US-A-5874069[2]、US-A-5919441[3]、US-A-6051216[4]、WO-A-02/17870[8]和WO-A-02/17871[9]中，制备了包含用基于聚硅氧烷和聚酰胺的蜡或用含有硅氧烷基团和能与氢相互作用的基团的聚合物胶凝的硅油相的化妆品组合物，如除臭剂凝胶或条。

对于作为除臭剂的用途，不会产生像在上述美容化妆品的情况下油性相迁移到皱纹和细纹中以及组合物的保持能力和抗转移能力的问题。

#### 发明内容

本发明的一个目的具体是一种用于皮肤和/或嘴唇的护理和/或化妆和/或治疗组合物，用于克服这些缺点。

令人惊奇的是，本申请人已经发现，与固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷配合使用特定的聚合物，使得可以在没有蜡或存在少量蜡的情况下，以化妆或护理制品的形式结构化基于硅油的液体脂肪相，其涂层产生有光泽或无光泽且抗迁移的薄膜，以改善组合物的均匀性并增强这些产品的保持能力和/或抗转移性。另外，改善其热稳定性。

本发明不仅应用于唇部用化妆制品如口红、唇线笔和透明高光亮唇膏，而且应用于皮肤包括用于头皮和用于唇部的护理和/或治疗制品，如用于皮肤、脸或唇部的防晒条状制品或唇膏；应用于皮肤包括人脸和人体的化妆制品，如条或盘形的粉底、遮盖制品和暂时纹身制品；

应用于卫生制品和清洗制品，特别是条状的；并应用于眼睛的化妆制品，如眼线膏，特别是笔形和睫毛油，尤其是用于角蛋白纤维（睫毛、眉毛或头发）的粉饼。

更具体地，本发明的一个目的是一种包含含有至少一种用下列组合 5 结构化的硅油的液体脂肪相的组合物：

1) 至少一种胶凝剂，其由重均分子量为 500—500000 的聚合物（均聚物或共聚物）组成，该聚合物含有至少一个含有下列基团的部分：

10 - 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者为接枝形式的 1—1000 个有机硅氧烷单元组成，和  
- 至少两个能建立与氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰胺基、脲基、和双脲基基团、和它们的组合，条件是至少一个基团不是酯基，

15 该聚合物在室温下为固体并且在 25—250℃ 在所述液体脂肪相中可以溶解，和

2) 固体颗粒，和  
3) 至少一种两亲性硅氧烷，

20 所述液体脂肪相、聚合物、固体颗粒和两亲性硅氧烷形成生理上可接受的介质。

根据本发明，所述组合物可以为可变形或不可变形的固体形式。

根据本发明，在所述组合物中使用的固体颗粒可以是填料或颜料。一般来说，固体颗粒的平均尺寸为 10 纳米—50 微米，优选的是 50 纳米—30 微米，更优选的是 100 纳米—10 微米。这些固体颗粒 25 可以是粉末、纤维或片状形式的。

在化妆品组合物中所用的这些填料一般具有吸收汗液和皮脂或提供无光效果的目的。根据本发明，它们还可以结构化包含硅油的液体脂肪相，并增强组合物的保持能力和/或抗转移性，以及热稳定性。

30 在条形的无水组合物如管形的口红和遮盖产品中，这些填料即使加热（45—47℃）也可以限制油从管中渗出和/或可以限制液体脂肪相迁移到其原始涂抹线之外，特别是进入皱纹和细纹中。

术语“颜料”是指在组合物中不可溶解的并且用于给出和/或修饰

颜色和/或闪光外观的任何固体颗粒。

这些颜料可以同时提供吸收汗液和皮脂的作用和着色或修饰组合物(即美容化妆、治疗或人体卫生制品)外观的作用。在本发明中,它们还保证液体脂肪相的结构化。

5 这些填料或颜料可以具有疏水性或具有亲水性。优选的是本发明适合于更难以在基于硅氧烷的介质中分散的亲水颗粒。

具体地,根据本发明,借助于至少一种作为在亲水颗粒与疏水的硅氧烷相之间的表面活性剂的两亲性硅氧烷,促进了这种亲水颗粒的分散。

10 这些两亲性硅氧烷包含与本发明的组合物的基于高级硅氧烷的介质相容的硅氧烷部分和亲水部分,例如亲水部分可以是选自醇或多元醇的化合物的残基,含有1-12个羟基;包含至少两个氧化烯烃化的部分并含有0-20个氧化丙烯化的部分和/或0-20个氧化乙烯化的部分的聚氧化烯烃的化合物的残基。这种亲水部分由此对亲水颗粒具有亲合性并促进这些颗粒在基于硅氧烷的介质中的分散。

15 这些亲水颗粒是粉末或纤维形式的,其可以由用于获得覆盖化妆效果颜料和/或珍珠母组成,覆盖化妆效果即不让皮肤、唇部或覆盖物显露出来的化妆效果。这些颗粒还使得可以降低组合物的粘稠感。

20 颜料可以是白色或有色的、无机和/或有机的。可以提及的无机颜料是二氧化钛,任选的是表面处理的、氧化锆或氧化铈以及氧化铁、氧化铬、锰紫、群青蓝、氢氧化铬和铁蓝。可提及的有机颜料是炭黑、D&C型颜料、基于胭脂红或基于钡、锶、钙或铝的色淀型颜料。

25 珠光颜料(或珍珠母)可选自诸如涂敷了钛或氧氯化钛的云母的白色珠光颜料;诸如含有氧化铁的钛云母的彩色珠光颜料,特别是含有铁蓝或氧化铬的钛云母、含有上述类型有机颜料的钛云母,以及基于氯氧化钛的珠光颜料。

优选的是在本发明中,使用由选自氧化钛、氧化锌和氧化铁的颜料组成的亲水颗粒,特别是其一次粒径小于1微米的颗粒;这些颗粒称为纳米氧化物或纳米颜料。

30 在本发明中也可以使用其它亲水填料和/或颜料,如二氧化硅、氧化铝、滑石、粘土、碳酸钙和淀粉。

根据本发明,所述组合物也可以包含由交联的疏水聚合物或共聚

物的粉末组成的疏水颜料和/或填料。可以提及的交联的疏水聚合物和共聚物的实例包括：

- 1°) 含氟聚合物，如聚四氟乙烯粉末和四氟乙烯与烯烃（例如乙烯或丙烯）的共聚物的粉末；
- 5 2°) 硅氧烷弹性体，例如聚甲基硅倍半氧丙环（polydimethylsiloxane）粉末；
- 3°) 聚烯烃，如聚乙烯；
- 4°) 聚甲基丙烯酸烷基酯，例如聚甲基丙烯酸甲酯；
- 5°) 聚酰胺；
- 10 6°) 聚苯乙烯及其衍生物（例如聚甲基苯乙烯）；
- 7°) 聚酯；
- 8°) 聚丙烯酸；和
- 9°) 聚氨酯，例如1,6-己二异氰酸酯（HDI）/三羟甲基己内酯粉末。

当然，代替粉末，也可以使用纤维以及片状形式的填料。

15 其它疏水颗粒可以由月桂酰赖氨酸颗粒组成。

如前所述，本发明的组合物包含双亲性硅氧烷，用于获得亲水固体颗粒（填料和/或颜料）在基于硅氧烷的介质中的均匀分散。

这种双亲性硅氧烷可以是没有胶凝活性的油。这样的油可以由下列物质组成：

- 20 - 二甲硅氧烷共聚醇，任选地包含苯基，
- 烷基甲硅氧烷共聚醇，
- 聚甘油化的（polyglycerolated）硅氧烷，即含有烷基甘油醚基团的硅氧烷，
- 含有全氟侧基和甘油化侧基的硅氧烷，
- 25 - 含有聚氧乙烯/聚氧丙烯侧基和全氟侧基的硅氧烷，
- 含有硅氧烷嵌段和除聚醚以外的亲水嵌段的共聚物，例如聚恶唑啉或聚乙烯亚胺。
- 硅氧烷接枝的多糖型接枝共聚物，
- 30 - 含有硅氧烷嵌段并含有聚（环氧乙烷/环氧丙烷）嵌段的共聚物。

用于本发明的两亲性硅氧烷还可以是至少一种部分交联的双亲性硅氧烷树脂。

可以提及的这类树脂的实例包括：

- 含有烷基-聚醚基团的交联硅氧烷树脂，如聚环氧乙烷(PEO)和聚环氧乙烷/聚环氧丙烷(PEO/PPO)，如US-A-5412004[6]中所述，和
- 5 - 用 $\alpha,\omega$ -二烯部分交联的硅氧烷树脂，其同时含有亲水的PEO/PPO侧链和疏水的烷基侧链，如在EP-A-1048686[7]中所述的那些。通过与仅含有乙烯基末端的PEO/PPO的反应获得所述亲水侧链，通过与脂肪链 $\alpha$ -烯烃的反应形成所述烷基侧链。

在双亲性硅氧烷树脂中，硅氧烷部分有利的是由聚二甲基硅氧烷形成。在本发明的组合物中，用作胶凝剂的聚合物的用量一般占组合物总重量的0.5% - 80%，优选的是2% - 60%，更优选的是5% - 40%，固体颗粒的量一般占组合物总重量的0.1% - 90%，优选的是1% - 70%，更优选的是2% - 50%，例如为组合物总重量的5% - 25%，两亲性硅氧烷一般占组合物总重量的0.1% - 20%，优选的是0.1% - 10%，其余15由液体脂肪相和其它任选的添加剂组成。

此外，凝胶聚合物/硅油的质量比优选的是0.1% - 50%。

根据本发明，也可以使用已经经过疏水处理的亲水固体颗粒。

这可以是涂敷或具有疏水化合物的接枝。

所述涂敷可以由在把颗粒引入到脂肪相中之前例如在其制造过程中或者原位进行这些颗粒的表面处理组成。

涂敷或表面处理可以是含氟涂层，如磷酸(酸或盐)的全氟烷基单酯或二酯、全氟聚醚、全氟羧酸或全氟磺酸或二乙醇胺的全氟烷基磷酸盐。

25 所述涂层可以是基于氟硅氧烷的涂层或接枝，例如用含有全氟烷基的硅烷接枝。

表面处理也可以使用硅氧烷衍生物进行，例如用最初含有氢硅烷(hydrogenosilane)基的活性硅氧烷接枝、用二有机基硅烷如二甲基氯硅烷或用烷基烷氧基硅烷接枝、用含有环氧丙氧基丙基的硅烷接枝、用聚甘油化的硅氧烷涂敷、或用硅氧烷接枝的丙烯酸共聚物或硅30 氧烷-g-聚丙烯酸共聚物涂敷。

也可以使用具有N-酰基氨基酸如N-月桂酰赖氨酸的涂层、具有硬脂酸型的脂肪酸或脂肪酸盐的涂层、具有卵磷脂的涂层和具有酯油的

涂层。

还可以向本发明的组合物中加入分散剂。

液体脂肪相有益的是含有至少 40%，优选的是至少 50% 重量的硅油，有益的是具有小于 5000 cSt 的粘度，更优选的是小于 3000 cSt 的粘度，因为本发明中所用的硅氧烷聚合物在低粘度硅油中更容易溶解。它还可以含有其它非硅油或油的混合物。

可以用在本发明中的硅油尤其可以是在室温下为液体的挥发性或非挥发性的、直链或环状聚二甲基硅氧烷(PDMSs)；聚二甲基硅氧烷包含烷基、烷氧基或苯基、这些基团是悬挂的和/或在硅氧烷链端部的，每个基团包含 2 – 24 个碳原子；苯基硅氧烷例如苯基三甲聚硅氧烷、苯基二甲聚硅氧烷、苯基三甲基甲硅烷氧基二苯基硅氧烷、二苯基二甲聚硅氧烷、二苯基甲基二苯基三硅氧烷和 2-苯基乙基三甲基甲硅烷氧基硅酸盐。

液体脂肪相还可以含有其它非硅油的油，例如极性油，如：

- 具有由甘油的脂肪酸酯组成的高甘油三酯含量的基于烃的植物油，其脂肪酸可以具有变化的链长，这些链可能是直链或支链的、饱和或不饱和的；这些油尤其是麦芽油、玉米油、葵花籽油、烛果油、蓖麻油、甜杏仁油、澳大利亚坚果油、杏仁油、豆油、油菜籽油、棉籽油、苜蓿油、罂粟油、南瓜油、芝麻油、骨髓油、酪梨油、榛子油、葡萄籽油、黑醋栗籽油、夜来香油、小米油、大麦油、奎藜籽油、橄榄油、黑麦油、红花油、石栗油、西番莲油或麝香玫瑰油；或羊脂酸/羊蜡酸的甘油三酯，例如由 Stearines Bubois 公司销售的那些或由 Dynamit Nobel 公司以名称 Miglyol 810、812 和 818 销售的那些；
- 分子式为  $R_5COOR_6$  的合成油或酯，其中， $R_5$  表示含有 1 – 40，优选的是 7 – 19 个碳原子的直链或支链的高级脂肪酸残基， $R_6$  表示含有 1 – 40，优选的是 3 – 20 个碳原子的支链的基于烃的链，且  $R_5 + R_6 \geq 10$ ，例如 Purcellin 油(十六醇十八醇的辛酸酯)、异壬酸异壬酯、苯甲酸  $C_{12} - C_{15}$  烷基脂、肉蔻酸异丙酯、棕榈酸 2-乙基己基酯、和醇或多元醇的辛酸酯、癸酸酯或蓖麻醇酸酯；羟基化的酯，例如乳酸异硬脂酰酯或苹果酸二异硬脂酰酯；和季戊四醇的酯类；

- 含有 10 - 40 个碳原子的合成酯；
- C<sub>8</sub> - C<sub>26</sub> 脂肪醇，例如油醇；和
- 它们的混合物。

液体脂肪相还可以包含非极性油如具有合成或矿物来源的直链或  
5 支链烃或碳氯化合物，其可以是挥发性或非挥发性的，例如挥发性液体石蜡（如异链烷烃或异十二烷）或非挥发性液体石蜡及其衍生物、石油矿脂、聚癸烯、氢化的聚异丁烯如 parleam 和角鲨烷，和它们的混合物。

一般来说，液体脂肪相占组合物总重量的 5% - 99%，优选的是 20%  
10 - 75%。

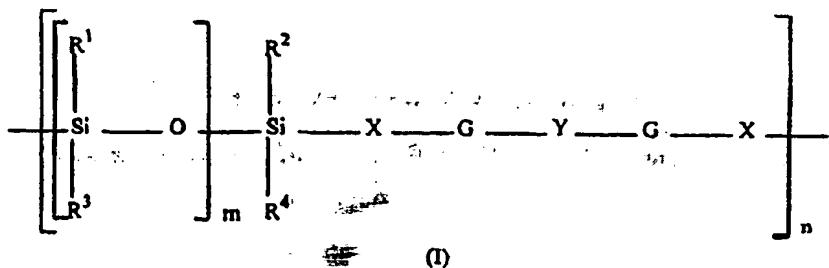
用作本发明组合物的胶凝剂的聚合物是聚有机硅氧烷型的聚合物，如在文献 US-A-5874069 [2]、US-A-5919441 [3]、US-A-6051216 [4] 和 US-A-5981680 [5] 中所述的那些。

根据本发明，用作胶凝剂的聚合物属于下列两族：

- 15 1) 包含至少两个能建立氢相互作用的基团的聚有机硅氧烷，这两个基团位于聚合物链中；和/或
- 2) 包含至少两个能建立氢相互作用的基团的聚有机硅氧烷，这两个基团位于接枝或支链中。

应用到本发明的聚合物是在放入根据本发明的硅油之前预先溶解  
20 在具有氢相互作用的溶剂中的固体，所述溶剂能破坏聚合物的氢相互作用，例如 C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> 低级醇，特别是乙醇、正丙醇或异丙醇。也可以使用这些氢相互作用“破坏”溶剂作为共溶剂。这些溶剂然后被储存在组合物中或者通过选择性蒸发排出，这对于本领域技术人员是公知的。

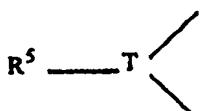
25 在聚合物链中包含能建立氢相互作用的两个基团的聚合物可以是包含至少一个与下式对应的部分：



其中：

- 1)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 可以是相同或不同的，表示选自下列基团：
  - 直链、支链或环状，饱和或不饱和的， $C_1 - C_{10}$ 的基于烃的基团，在其链中可能含有一个或多个氧、硫和/或氮原子，并且可能部分或全部用氟原子取代，
  - $C_6 - C_{10}$ 芳基，任选的是用一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代，
  - 可能含有一个或多个氧、硫和/或氮原子的聚有机硅氧烷链；
- 2) 基团 $X$ 可能是相同或不同的，表示直链或支链的 $C_1 - C_{30}$ 亚烷基二基(alkylenediyl)，可能在其链中含有一个或多个氧和/或氮原子；
- 3)  $Y$ 是饱和或不饱和的 $C_1 - C_{50}$ 直链或支链的二价的亚烷基、亚芳基、环亚烷基、烷基亚芳基或芳基亚烷基，可能包含一个或多个氧、硫和/或氮原子，和/或带有下列原子或原子组之一作为取代基：
 

氟、羟基、 $C_3 - C_8$ 环烷基、 $C_1 - C_{10}$ 烷基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、任选用1-3个 $C_1 - C_3$ 烷基取代的苯基、 $C_1 - C_3$ 羟烷基和 $C_1 - C_6$ 氨基烷基，或者
- 4)  $Y$ 表示相当于下式的基团：



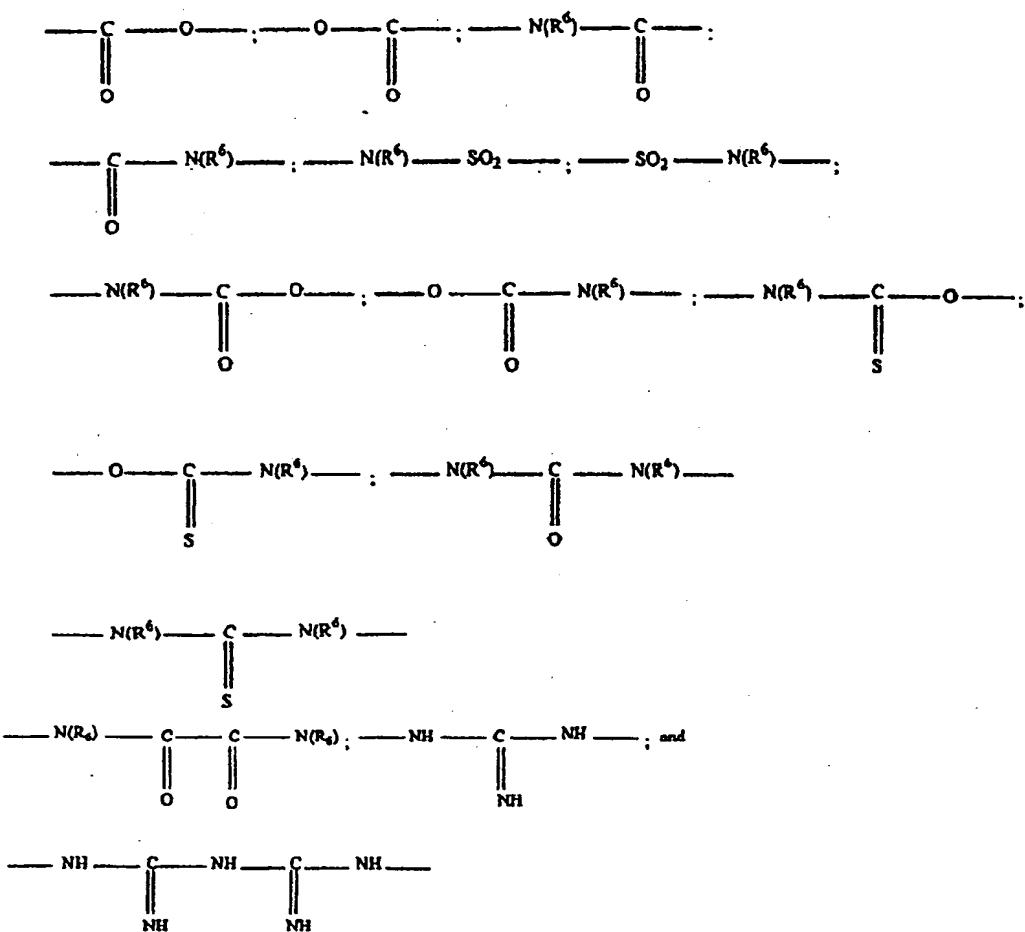
其中：

- $T$ 表示直链或支链、饱和或不饱和的 $C_3 - C_{24}$ 三价或四价的基于烃的基团，任选用聚有机硅氧烷链取代，并且可能含有一个或多个选自O、N和S的原子，或者 $T$ 表示选自N、P和Al

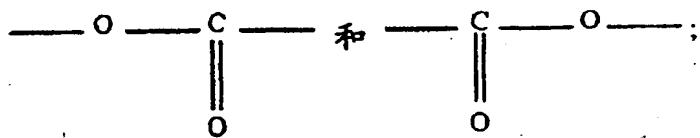
的三价原子，和

-  $R^5$  表示直链或支链的  $C_1 - C_{20}$  烷基或聚有机硅氧烷链，可能含有一个或多个酯、酰胺、尿烷、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲和/或磷酰胺基团，这些基团可以连接到该聚合物的另一个链上；

5 5) 基团 G 可以是相同或不同的，表示选自下列基团的二价基团：



其中， $R^6$  表示氢原子或直链或支链的  $C_1 - C_{20}$  烷基，条件是聚合物的至少 50% 的聚合物基团  $R^6$  表示氢原子并且聚合物的基团 G 的至少两个是除了下列基团以外的基团：

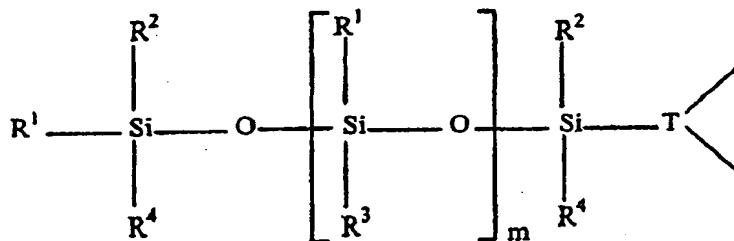


6)  $n$  是 2 - 500 的整数, 优选的是 2 - 200, 且  $m$  是 1 - 1000 的整数, 优选的是 1 - 700, 更优选的是 6 - 200.

根据本发明, 聚合物的基团  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  的 80% 优选的是选自甲基、乙基、苯基和 3,3,3-三氟丙基.

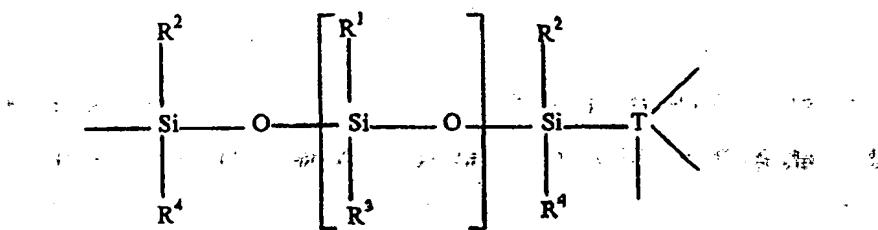
根据本发明,  $Y$  可以表示各种二价基团, 另外任选地包含一个或两个自由价以建立与聚合物或共聚物的其它部分的键合. 优选的是  $Y$  表示选自下列基团的基团:

- a) 直链  $C_1 - C_{20}$ , 优选的是  $C_1 - C_{10}$  的亚烷基,
- 10 b)  $C_{30} - C_{56}$  支链的亚烷基, 可能包含环和非共轭的不饱和物,
- c)  $C_5 - C_6$  环亚烷基,
- d) 任选用一个或多个  $C_1 - C_{40}$  烷基取代的亚苯基,
- e) 包含 1 - 5 个酰胺基的  $C_1 - C_{20}$  亚烷基,
- f) 包含一个或多个选自羟基、 $C_3 - C_8$  环烷基、 $C_1 - C_3$  羟烷基和  $C_1 - C_6$  烷基氨基的取代基的  $C_1 - C_{20}$  亚烷基,
- 15 g) 具有下式的聚有机硅氧烷链:

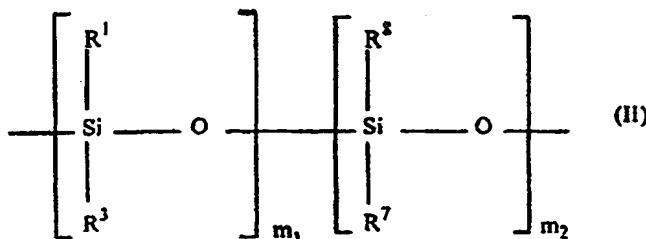


其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $T$  和  $m$  是如上所定义的, 和

20 h) 具有下式的聚有机硅氧烷链:



第二族的聚有机硅氧烷可以是包含至少一个相当于式(II)的部分的聚合物：



5

其中：

- R<sup>1</sup>和R<sup>3</sup>可以是相同或不同的，并且是如上述对分子式(I)所定义的，
- R<sup>7</sup>表示如上对R<sup>1</sup>和R<sup>3</sup>所定义的基团，或者表示具有式-X-G-R'的基团，其中，X和G是如上对分子式(I)所限定的且R'表示氢原子或直链或支链或环状、饱和或不饱和的C<sub>1</sub>—C<sub>50</sub>的基于烃的基团，任选在其链中包含一个或多个选自O、S和N的原子，任选用一个或多个氟原子和/或一个或多个羟基取代，或者任选用一个或多个C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>烷基取代的苯基，
- R<sup>8</sup>表示式-X-G-R'的基团，其中，X、G和R'是如上所限定的，
- m<sub>1</sub>是1—998的整数，和
- m<sub>2</sub>是2—500的整数。

根据本发明，用作胶凝剂的聚合物可以是均聚物，即包含若干相同部分的聚合物，特别是分子式(I)或分子式(II)的部分。

根据本发明，也可以使用由包含具有分子式(I)的若干不同部分的共聚物组成的聚合物，即其中基团R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X、G、Y、m和n的至少一种在部分之一中是不同的聚合物。共聚物也可以由具有分子式(II)的若干部分形成，其中，基团R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、m<sub>1</sub>和m<sub>2</sub>的至少一

种在所述部分的至少一种中是不同的。

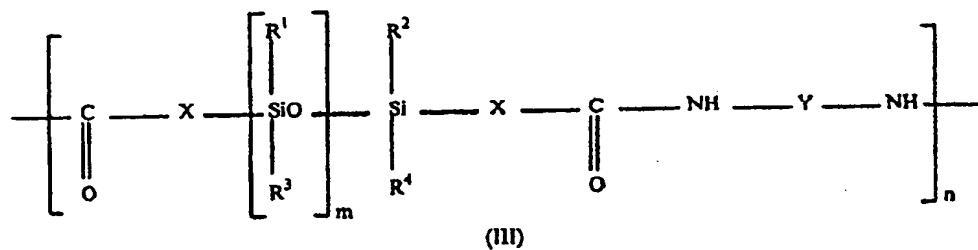
也可以使用包含至少一个分子式(I)的部分和至少一个分子式(II)的部分的共聚物，分子式(I)的部分和分子式(II)的部分相互之间可能是相同的或不同的。

5 根据本发明的一种变化，也可以使用还包含至少一种基于烃的部分的共聚物，该部分包含能建立氢相互作用的两个基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲和硫脲基团，和它们的组合。

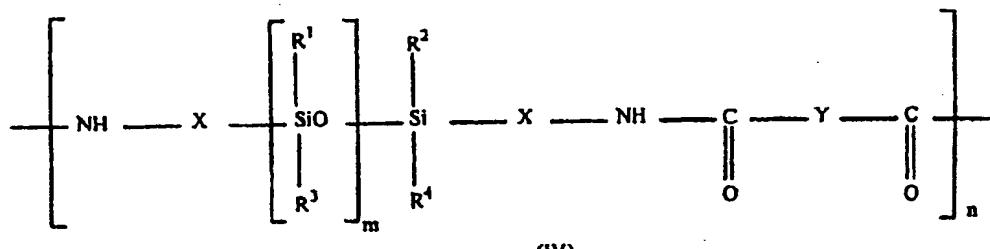
这些共聚物可以是嵌段共聚物或接枝共聚物。

10 根据本发明的第一种实施方案，能建立氢相互联系的基团是具有分子式-C(0)NH-和-HN-C(0)-的酰胺基团。

在这种情况下，胶凝剂可以是包含至少一个具有分子式(III)或(IV)的部分的聚合物：



或



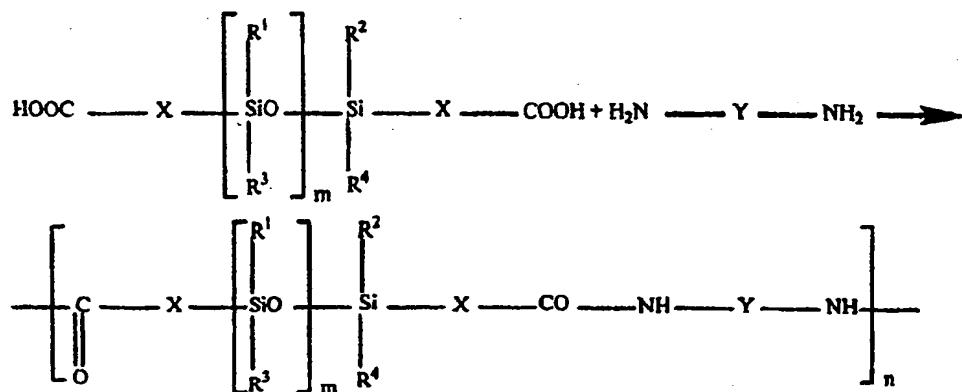
15

其中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X、Y、m和n是如上所定义的。

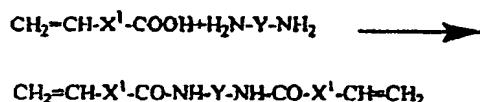
这样的部分可以用以下方式获得：

- 或者通过根据下列反应过程在含有 $\alpha$ 、 $\omega$ -羧酸末端的硅氧烷与一个或多个二胺的缩合反应获得：

20

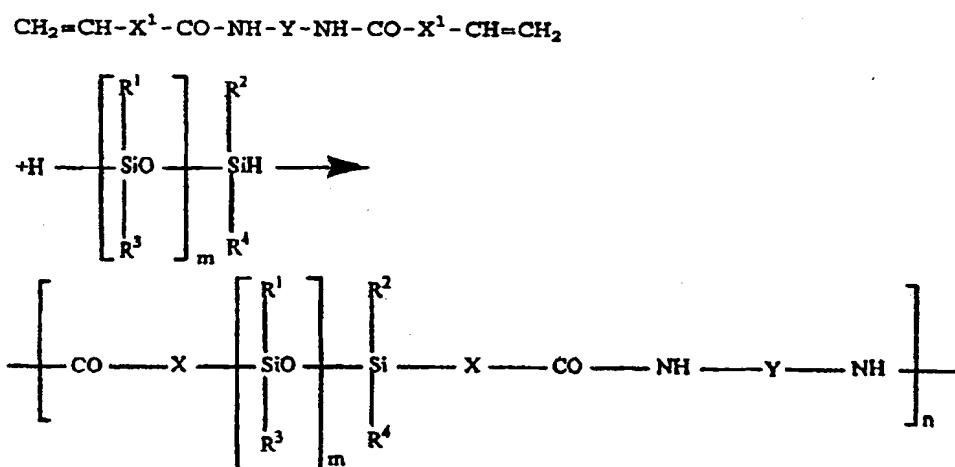


- 或者通过根据下列反应路线的 $\alpha$ -不饱和羧酸与二胺的两个分子反应获得:



5

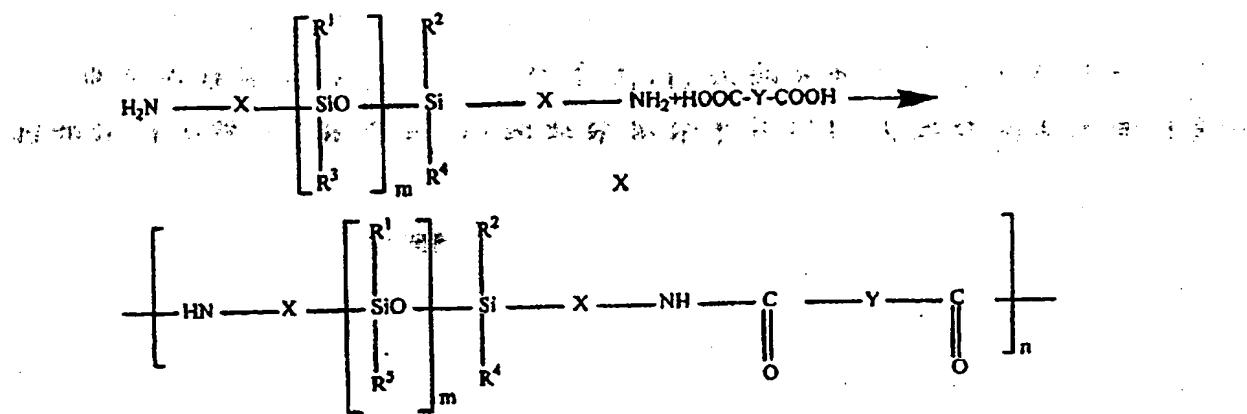
然后根据下列路线向烯键式不饱和物中加入硅氧烷:



其中,  $\text{X}^1 - (\text{CH}_2)_2 -$  相当于以上定义的  $\text{X}$ , 且  $\text{Y}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $m$  是如上所定义的;

10

- 或者根据下列反应路线通过含有 $\alpha$ 、 $\omega$ - $\text{NH}_2$  末端的硅氧烷和分子式为  $\text{HOOC}-\text{Y}-\text{COOH}$  的二酸反应获得:



在式(III)或(IV)的这些聚酰胺中， $m$ 优选的是1-700，优选的是15-500，更优选的是15-45， $n$ 特别为1-500，优选的是1-100，更优选的是4-25，

- $X$  优选的是含有1-30个碳原子，特别是3-10个碳原子的直链或支链亚烷基链，
- $Y$  优选的是为直链或支链的或者可能含有环和/或不饱和物的亚烷基链，含有1-40个碳原子，尤其是1-20个碳原子，优选的是2-6个碳原子，特别是6个碳原子。

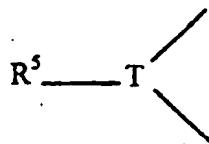
在式(III)和(IV)中，表示 $X$ 或 $Y$ 的亚烷基可以任选地在其亚烷基部分中含有至少一种下列成分：

- 1°) 1-5个酰胺、脲或氨基甲酸酯基团，
- 2°)  $C_5-C_6$ 环烷基，和
- 3°) 任选用1-3个相同或不同的 $C_1-C_{10}$ 烷基取代的亚苯基。

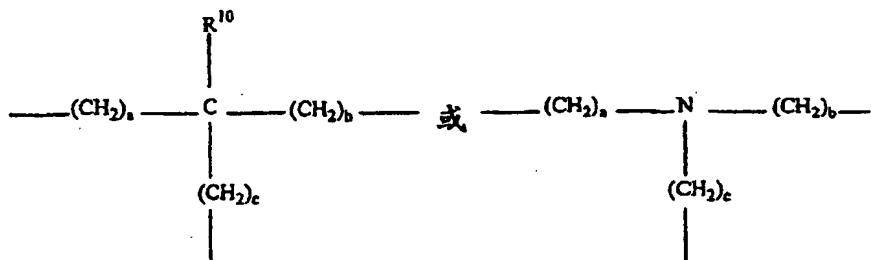
在式(III)和(IV)中，亚烷基也可以用至少一种选自由下列基团组成的基团的成分取代：

- 羟基，
- $C_1-C_3$ 环烷基，
- 1-3个 $C_1-C_{10}$ 烷基，
- 任选用1-3个 $C_1-C_3$ 烷基取代的苯基，
- $C_1-C_3$ 羟烷基，和
- $C_1-C_3$ 氨基烷基。

在这些式(III)和(IV)中， $Y$ 也可以表示：



其中,  $R^5$  表示聚有机硅氧烷链且  $T$  表示具有下式的基团:

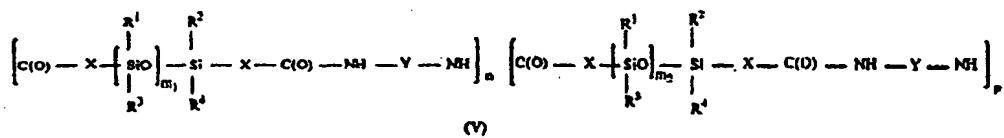


5 其中,  $a$ 、 $b$  和  $c$  各自独立地是  $1 - 10$  的整数,  $R^{10}$  是氢原子或一个基团, 如为  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  定义的那些基团。

在式(III)和(IV)中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  优选的是各自独立地表示直链或支链的  $C_1 - C_{10}$  烷基, 优选的是  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $n-\text{C}_3\text{H}_7$  或异丙基, 聚有机硅氧烷链或任选用  $1 - 3$  个甲基或乙基取代的苯基。

10 如前所述, 该聚合物可以包含具有式(III)或(IV)的相同的或不同的部分。

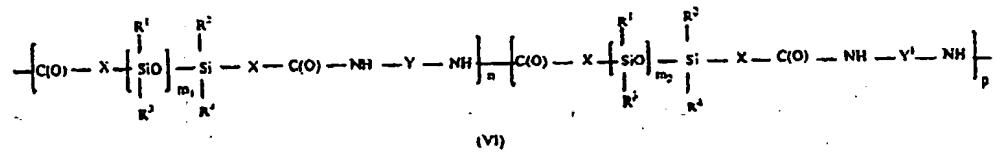
因此, 该聚合物可以是含有若干不同长度的式(III)或(IV)的部分的聚酰胺, 即相当于下式的聚酰胺:



15

其中,  $X$ 、 $Y$ 、 $n$  和  $R^1 - R^4$  具有以上赋予的意义,  $m_1$  和  $m_2$  是不同的, 在  $1 - 1000$  范围内选择,  $p$  是  $2 - 300$  的整数。

在该式中, 可以结构化这些部分以形成嵌段共聚物或无规共聚物或者交替共聚物。在该共聚物中, 这些部分不仅可以具有不同的长度, 而且可以具有不同的化学结构, 例如含有不同的基团  $Y$ 。在这种情况下, 共聚物可以对应于下式:

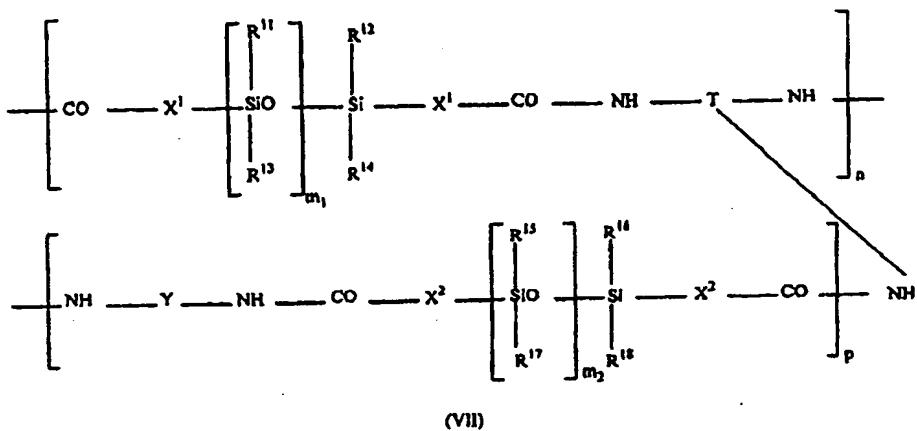


其中,  $R^1 - R^4$ 、X、Y、 $m_1$ 、 $m_2$ 、n和p具有以上赋予的意义并且 $Y^1$ 与Y不同, 但是选自对Y限定的基团。如前所述, 可以结构化各种部分以形成嵌段共聚物, 或无规共聚物或者交替共聚物。

5 在本发明的该第一种实施方案中，胶凝剂也可以由接枝共聚物组成。因此，含有硅氧烷单元的聚酰胺也可以用含有酰胺基团的硅氧烷链接枝或任选地交联。这样的聚合物可以用三官能团胺合成。

在这种情况下，共聚物可以含有至少一个具有下式的部分：

10

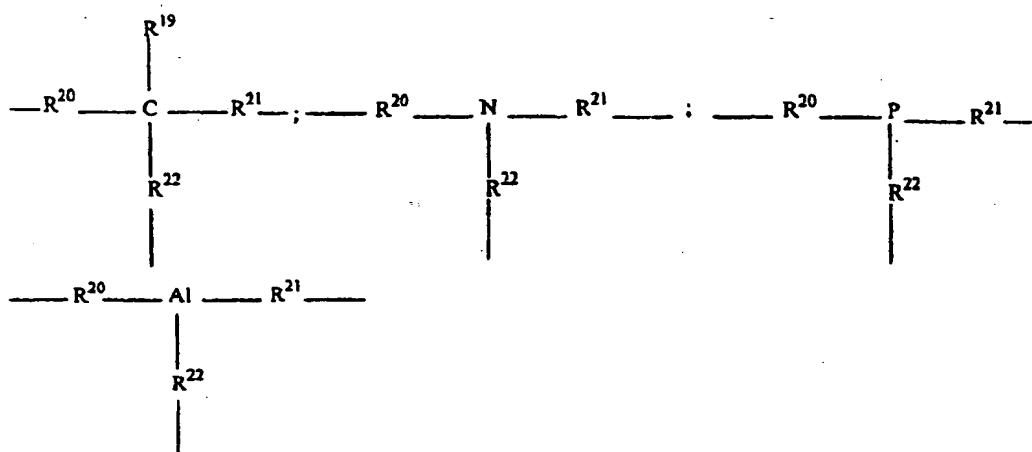


其中,  $X^1$  和  $X^2$  可以是相同或不同的, 并具有为分子式 (I) 中的  $X$  赋予的意义,  $n$  是如在分子式 (I) 中所限定的,  $Y$  和  $T$  是如在分子式 (I) 中所限定的,  $R^{11} - R^{11}$  是选自与  $R^1 - R^4$  相同的基团,  $m_1$  和  $m_2$  是 1 - 1000 的数字,  $p$  是 2 - 500 的整数。

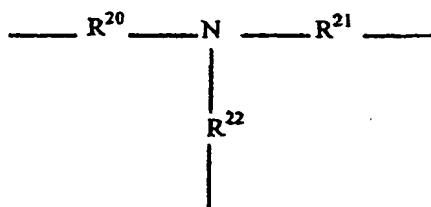
在式(VII)中, 优选的是:

- $p$  是 1 - 25, 优选的是 1 - 7,
- $R^{11} - R^{12}$  是 甲基,
- T 对应于下式之一:

20



其中,  $R^{19}$  是氢原子或选自对  $R^1 - R^4$  限定的基团,  $R^{20}$ 、 $R^{21}$  和  $R^{22}$  各自独立地是直链或支链的亚烷基, 更优选的是对应于下式:



5

$R^{20}$ 、 $R^{21}$  和  $R^{22}$  尤其表示  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

- $m_1$  和  $m_2$  在 15 - 500 范围内, 优选的是 15 - 45,
- $X^1$  和  $X^2$  表示  $-(\text{CH}_2)_{10}-$ , 和
- $Y$  表示  $-\text{CH}_2-$ .

10

这些含有接枝的式 (VII) 的硅氧烷部分的聚酰胺可以与式 (II) 的聚酰胺-硅氧烷共聚, 形成嵌段共聚物、交替共聚物或无规共聚物。接枝的硅氧烷部分 (VII) 在共聚物中的重量百分比为 0.5 - 30 重量%.

15

根据本发明, 如前所述, 硅氧烷单元可以在聚合物的主链或骨架中, 但是它们也可以存在于接枝的或悬挂的链中。在主链中, 硅氧烷单元可以是如上所述的片断形式。在悬挂或接枝的链中, 硅氧烷单元可以单独出现或以片断形式出现。

根据本发明, 优选的基于硅氧烷的聚酰胺是:

- 式 (III) 的聚酰胺, 其中,  $m$  是 15 - 50;
- 两种或多种聚酰胺的混合物, 其中, 至少一种聚酰胺的  $m$  值为 15 - 50, 并且至少一种聚酰胺的  $m$  值为 30 - 50;

20

- 式(V)的聚合物,  $m_1$  在 15 - 50 范围内选择,  $m_2$  在 30 - 500 范围内选择, 并对应于  $m_1$  占聚酰胺总重量的 1 - 99 重量% 的部分和  $m_2$  占据酰胺总重量的 1 - 99 重量% 的对应部分;
- 组合下列式(III)的聚酰胺的混合物:

5 1) 80 - 99 重量% 的, 其中  $n$  等于 2 - 10, 特别是 3 - 6 的聚酰胺, 和

2) 1 - 20 重量% 的, 其中  $n$  在 5 - 500 范围内, 特别是 6 - 100 的聚酰胺;

10 - 对应于式(VI)的聚酰胺, 其中, 基团  $Y$  和  $Y'$  的至少一个含有至少一个羟基取代基;

- 用至少一部分活化的二酸(二酰氯、二酐或二酯)代替二酸合成的式(III)的聚酰胺;

- 其中  $X$  表示  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_{10}$  的式(III)的聚酰胺; 和

15 - 式(III)的酰胺, 其中, 聚酰胺末端带有单官能链, 这些单官能链选自单官能胺、单官能酸、单官能醇, 包括脂肪酸、脂肪醇和脂肪胺, 例如辛胺、辛醇、硬脂酸和硬脂醇。

根据本发明, 聚合物链的端基可以结束于:

20 - 通过在合成过程中引入  $C_1 - C_{50}$  一元醇产生的  $C_1 - C_{50}$  烷基酯基团,

- 如果硅氧烷是  $\alpha, \omega$ -二胺化的采用一元酸作为终止基团, 或者如果硅氧烷是  $\alpha, \omega$ -二羧酸用一元胺作为终止基团产生的  $C_1 - C_{50}$  烷基酰胺基团。

25 根据本发明的一种实施方案的变化形式, 可以使用硅氧烷聚酰胺的共聚物和基于烃的聚酰胺的共聚物, 即包含式(III)或(IV)的部分和基于烃的聚酰胺部分的共聚物。在这种情况下, 聚酰胺-硅氧烷部分可以排列在基于烃的聚酰胺末端。

30 含有硅氧烷的基于聚酰胺的胶凝剂可以通过基于脂肪酸二聚物的聚酰胺的甲硅烷酰胺化来生产。这种方法涉及在作为末端部位的聚酰胺上存在的游离酸部位与有机硅氧烷-一元胺和/或有机硅氧烷-二胺的反应(酰胺化反应), 或者选择性地与低聚硅氧烷醇或低聚硅氧烷二醇的反应(酯化反应)。酯化反应需要存在酸催化剂, 如本领域所公知的。对于用于酰胺化或酯化反应的含有游离酸部位的酰胺, 希望的是

其具有较高质量的酸端基(例如具有高酸数量(如 15 - 20 个)的聚酰胺).

对于基于烃的聚酰胺的游离酸部位的酰胺化, 具有 1 - 300, 优选的是 2 - 50, 更优选的是 2、6、9.5、12、13.5、23 或 31 个硅氧烷基团的硅氧烷二胺可以用于与基于脂肪酸二聚物的基于烃的聚酰胺反应. 含有 13.5 个硅氧烷基团的硅氧烷二胺是优选的, 并且用含有 13.5 个硅氧烷基团的硅氧烷二胺和具有高羧酸端基数的聚酰胺获得了最好的结果.

这些反应可以在二甲苯中进行, 以便通过共沸蒸馏蒸馏出由溶液产生的水, 或者可以在更高的温度(约 180 - 200°C)下不用溶剂进行. 典型地, 当硅氧烷二胺更长时, 也就是说, 当硅氧烷基团数更高时, 酰胺化的效率和反应速率降低. 在二氨基硅氧烷的初始酰胺化反应之后, 游离胺部位可以通过使其与硅氧烷酸反应或者与有机酸(如苯甲酸)反应来保护.

对于在聚酰胺上的游离酸部位的酯化, 可以在沸腾的二甲苯中进行, 相对于反应物总重量, 含有约 1 重量% 的对甲苯磺酸作为催化剂.

这些在聚酰胺的羧酸端基上进行的反应导致仅在聚合物末端引入硅氧烷部分.

也可以使用含有游离胺部位的聚酰胺, 通过与含有酸基的硅氧烷的酰胺化反应, 来制备聚酰胺-硅氧烷共聚物.

也可以通过具有例如乙二胺成分的聚酰胺与低聚硅氧烷- $\alpha$ ,  $\omega$ -二胺在高温(例如 200 - 300°C)的转酰胺基作用以进行转酰胺基作用使得用低聚硅氧烷二胺取代原始酰胺的乙二胺成分, 来制备基于在基于烃的聚酰胺与硅氧烷聚酰胺之间的共聚物的胶凝剂.

基于烃的聚酰胺和聚酰胺-硅氧烷的共聚物也可以是包含基于烃的聚酰胺主链并具有悬挂的低聚硅氧烷基团的接枝共聚物.

这可以例如通过下列过程获得:

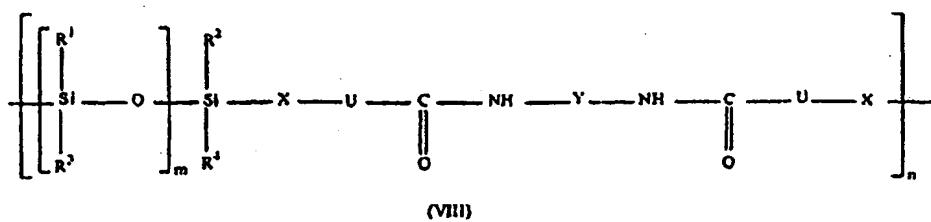
- 通过基于脂肪酸二聚物的聚酰胺中的不饱和键的氢化硅烷化;
- 通过聚酰胺的酰胺基的硅烷化; 或
- 通过借助于氧化作用的不饱和聚酰胺的硅烷化, 即通过把不饱和基团氧化成醇或二醇, 以形成与硅氧烷羧酸或硅氧烷醇反应的羟基. 也可以使不饱和聚酰胺的烯键式部位环氧化, 并且然

后可以使环氧基团与硅氧烷胺或硅氧烷醇反应。

根据本发明的第二种实施方案，胶凝剂由包含尿烷或脲基团的均聚物或共聚物组成。

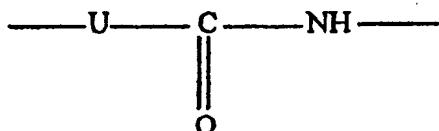
如前所述，聚合物可以包含或者在聚合物的主链中，或者在侧链上或作为悬挂基含有两个或多个尿烷和/或脲基团的聚有机硅氧烷部分。

在主链中包含至少两个尿烷和/或脲基的聚合物可以是包含至少一个对应于下式的部分的聚合物：



10

其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$  和  $n$  具有以上对于式(I)所赋予的意义， $U$  表示  $-O-$  或  $-NH-$ ，因此：



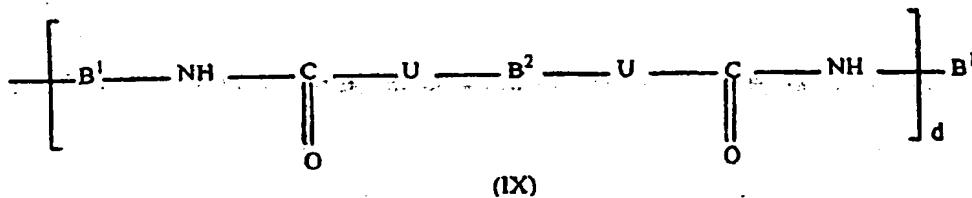
15 对应于尿烷或脲基。

在该式(VIII)中， $Y$  可以是直链或支链的  $C_1 - C_{10}$  亚烷基，任选的是用  $C_1 - C_{15}$  烷基或  $C_5 - C_{10}$  芳基取代。优选的是使用  $-(CH_2)_6-$ 。

20  $Y$  还可以表示  $C_5 - C_{12}$  环脂肪族或芳香族基团，其可以用  $C_1 - C_{15}$  烷基或  $C_5 - C_{10}$  芳基取代，例如选自亚甲基-4,4-双环己基、由异佛尔酮二异氰酸酯衍生的基团、2,4-和2,6-甲代亚苯基、1,5-亚萘基、对亚萘基和4,4'-二亚苯基甲烷基团。一般来说，优选的是  $Y$  表示直链或支链的  $C_1 - C_{10}$  亚烷基或  $C_5 - C_{12}$  环亚烷基。

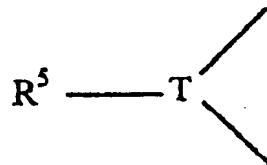
25  $Y$  还可以表示聚氨酯或聚脲嵌段，相当于若干个二异氰酸酯分子与二醇或二胺型偶联剂的一个或多个分子的缩合。在这种情况下， $Y$  在亚烷基链中包含若干个尿烷或脲基。

它可以对应于下式：



其中,  $B^1$  是选自以上对于  $Y$  所给出的基团,  $U$  是  $-O-$  或  $-NH-$ , 且  $B^2$  选自:

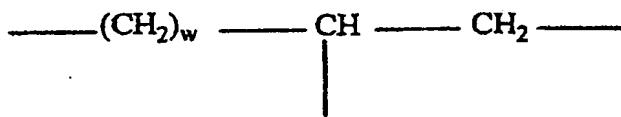
- 直链或支链的  $C_1 - C_{10}$  亚烷基，它可以任选地含有可离子化的基团，如羧酸或磷酸基团，或者可中和的或可季铵化的叔胺基团，
- $C_5 - C_{12}$  环亚烷基，任选地含有烷基取代基，例如 1 - 3 个甲基或乙基，或亚烷基，如二醇自由基：环己二甲醇，
- 可以任选含有  $C_1 - C_3$  烷基取代基的亚苯基，和
- 下式的基团：



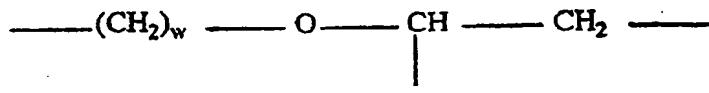
10

其中,  $T$  是可能含有一个或多个杂原子如氧、硫和氮的基于烃的三价基,  $R'$  是聚有机硅氧烷链或者直链或支链的  $C_1 - C_{50}$  烷基链。

例如,  $T$  可以表示:



或



w 为 1 - 10 的整数, R<sup>5</sup> 是聚有机硅氧烷链。

当 Y 是直链或支链的  $C_1 - C_{10}$  亚烷基时， $-(CH_2)_2-$  和  $-(CH_2)_6-$  基是优选的。

在上述为 Y 给出的式中, d 可以是 0 - 5, 优选的是 0 - 3, 更优选的是等于 1 - 2 的整数.

优选地,  $B^2$  是直链或支链的  $C_1 - C_{10}$  亚烷基, 特别是  $-(CH_2)_2$  - 或  $-(CH_2)_6$  - 或如下基团:

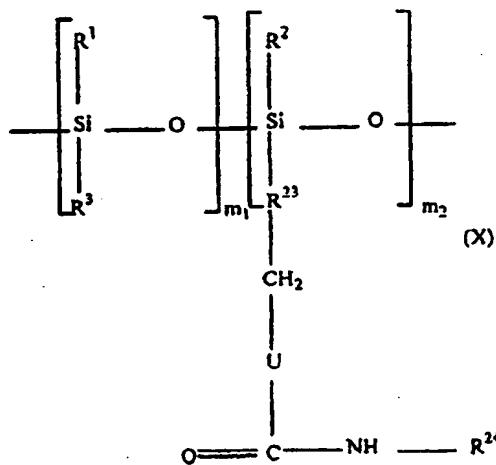


5 其中,  $R^5$  是聚有机硅氧烷链。

如前所述, 构成胶凝剂的聚合物可以由具有不同长度和/或成分的硅氧烷尿烷和/或硅氧烷脲部分形成, 并且可以为嵌段共聚物或无规共聚物的形式。

10 根据本发明, 硅氧烷还可以不再在主链中包含尿烷和/或脲基, 而是作为侧链。

在这种情况下, 聚合物可以包含至少一个具有下式的部分:



其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m_1$  和  $m_2$  具有以上为式(I)给出的意义,

15 -  $U$  表示  $O$  或  $NH$ ,

-  $R^{23}$  表示  $C_1 - C_{10}$  的亚烷基, 任选包含一个或多个选自  $O$  和  $N$  的杂原子, 或者亚苯基, 和

-  $R^{24}$  选自直链、支链或环状, 饱和或不饱和的  $C_1 - C_{10}$  烷基, 和任选用 1 - 3 个  $C_1 - C_3$  烷基取代的苯基。

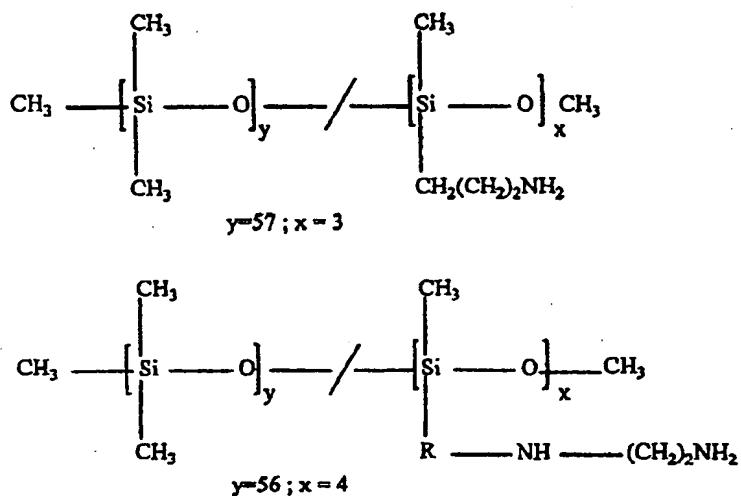
20 包含至少一个式(X)部分的聚合物含有硅氧烷单元和脲或尿烷基

团，并且它们可以在本发明的组合物中用作胶凝剂。

硅氧烷聚合物可以通过支化而具有单一的脲或尿烷基团，或者可以具有含有两个脲或尿烷基团的支链，或者它们可以包含含有一个脲或尿烷基团的支链和含有两个脲或尿烷基团的支链的混合物。

5 它们可以由通过支化而从包含一个或两个氨基的支链聚硅氧烷获得，即使这些聚硅氧烷与一异氰酸酯反应。

作为含有氨基和二氨基支链的这种类型的起始聚合物的实例，可以提及对应于下式的聚合物：



10

在这些式中，符号“/”表示这些部分可以具有不同的长度并且是随机顺序的，R表示直链脂肪族基团，优选的是含有1-6个碳原子，优选的是含有1-3个碳原子。

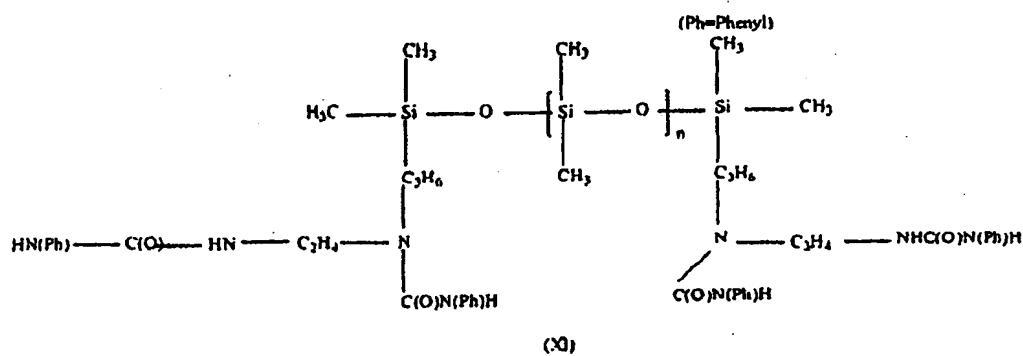
15 可以通过使每个聚合物分子含有至少3个氨基的硅氧烷聚合物与只含有一个单官能团（例如酸、异氰酸酯或异硫氰酸酯）的化合物反应，以便使该单官能团与所述氨基之一反应并形成能建立氢相互作用的基团，来形成这样的含有支链的聚合物。所述氨基可以在从硅氧烷聚合物的主链伸出的侧链上，使得能建立氢相互作用的基团在这些侧链上形成，或者所述氨基基团可以在主链的末端使得能建立氢相互作用的基团成为聚合物的端基。

20 作为形成含有硅氧烷单元和能建立氢相互作用的基团的过程，可以提及硅氧烷二胺与二异氰酸酯在硅氧烷溶剂中的反应从而直接提供凝胶。该反应可以在硅氧烷液体中进行，所得的产物在高温下溶解在

硅氧烷液体中，然后降低体系的温度以形成凝胶。

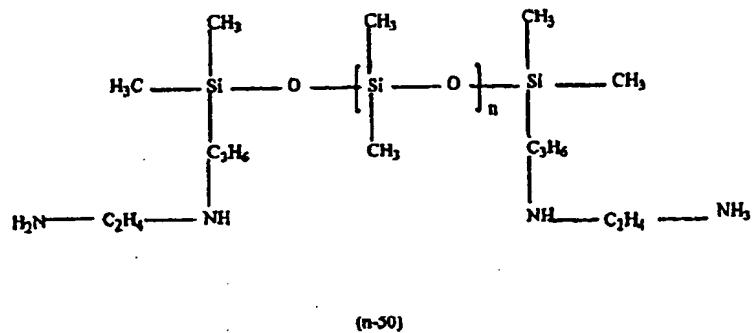
引入到根据本发明的组合物中优选的聚合物是硅氧烷-脲共聚物，其是直链的并且在聚合物的主链中含有脲基团作为能建立氢相互作用的基团。

5 作为结束于 4 个脲基团的聚硅氧烷的实例, 可以提及具有下式的聚合物:

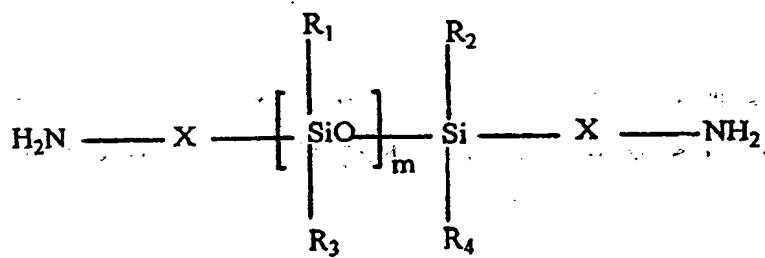


其中, Ph 是苯基,  $n$  为 0 - 300 的数, 特别是 0 - 100, 例如为 50.

10 这种聚合物通过使下列含有氨基的聚硅氧烷与异氰酸苯酯反应而  
获得：



15 在硅氧烷聚合物主链中包含脲或尿烷基的式(VIII)的聚合物可以通过在具有下式的含有 $\alpha, \omega$ -NH<sub>2</sub>或-OH端基的硅氧烷与二异氰酸酯OCN-Y-NCO(Y具有在式(I)中给出的意义)以及任选的分子式为H<sub>2</sub>N-B<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>或HO-B<sup>2</sup>-OH的二醇或二胺偶联剂(其中,B<sup>2</sup>是如式(IX)所限定的)之间的反应来获得:

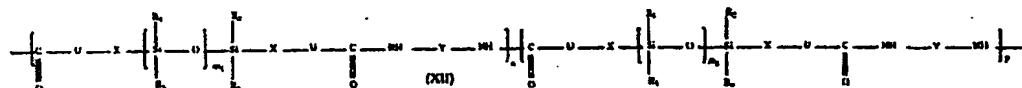


其中,  $m$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $X$ 是如对式(I)所限定的。

根据在两种反应物即二异氰酸酯和偶联剂之间的化学计量比,  $Y$ 可以具有式(IX),  $d$ 等于0或者 $d$ 等于1-5。

5 与在式(II)或(III)的聚酰胺硅氧烷的情况下相同, 可以在本发明中使用包含具有不同长度和结构的部分的聚氨酯或聚脲硅氧烷, 特别是按硅氧烷单元数量计的部分长度不同。在这种情况下, 例如, 共聚物可以对应于下式:

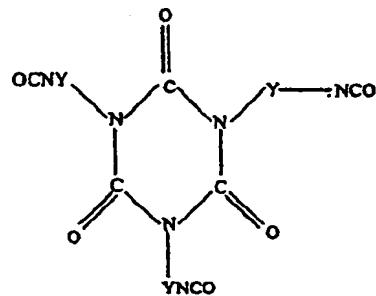
10



其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $X$ 、 $Y$ 和 $U$ 是如对(VIII)所限定的,  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n$ 和 $p$ 是如对式(V)所限定的。

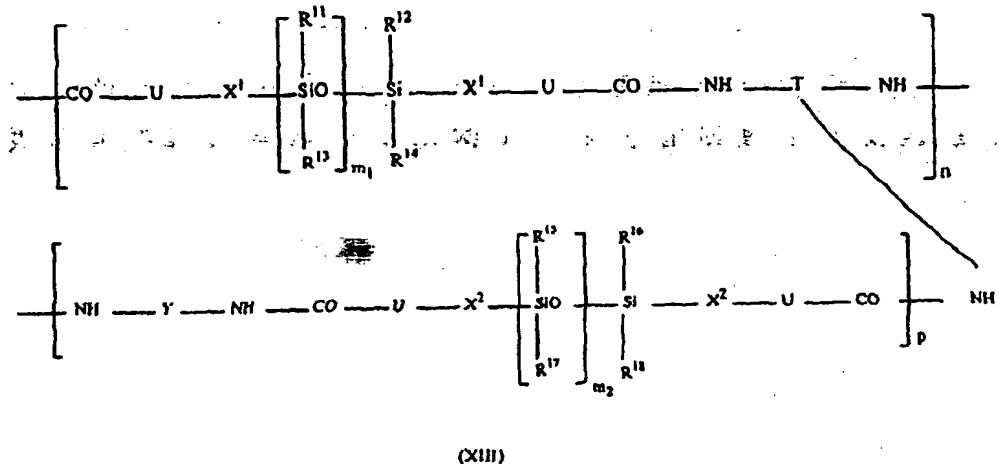
支链聚氨酯或聚脲硅氧烷也可以使用下式的三异氰酸酯代替二异氰酸酯 $\text{OCN}-Y-\text{NCO}$ 来获得:

15



因此获得含有支链的聚氨酯或聚脲硅氧烷, 所述支链包含能建立氢相互作用的基团的有机硅氧烷链。例如, 这样的聚合物包含对应于下式的部分:

20



其中,  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的, 具有对式(I)中的  $X$  给出的意义,  $n$  如式(I)中所限定,  $Y$  和  $T$  如式(I)中所限定,  $R^{11} - R^{18}$  是选自与  $R^1 - R^4$  相同的基团,  $m_1$  和  $m_2$  是在 1 - 1000 范围内的数,  $p$  是在 2 - 500 范围内的整数.

与聚酰胺的情况相同，这种共聚物也可以包含聚氨酯硅氧烷部分而没有支链。

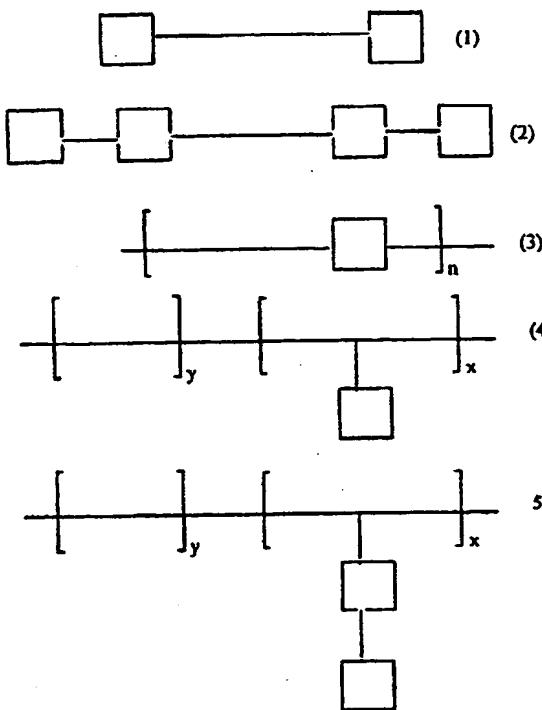
在本发明的第二种实施方案中，优选的基于硅氧烷的聚脲和聚氨酯为：

10 - 其中  $m$  为 15 - 50 的式 (III) 的聚合物；  
- 其中至少一种聚合物的  $m$  值为 15 - 50 且至少一种聚合物的  $m$  值为 30 - 50 的两种或多种聚合物的混合物；  
- 分子式 (XII) 的聚合物,  $m_1$  在 15 - 50 范围内选择,  $m_2$  在 30 - 500 范围内选择, 具有对应于  $m_1$  占聚合物总重量的 1 - 99 重量% 的部分和对应于  $m_2$  占聚合物总重量的 1 - 99 重量% 的部分；  
- 组合下列成分的式 (VIII) 的聚合物的混合物：  
1) 80 - 99 重量% 的其中  $n$  等于 2 - 10, 特别是 3 - 6 的聚合物, 和  
2) 1 - 20 重量% 的其中  $n$  在 5 - 500 范围内, 特别是 6 - 100 的聚合物；  
- 包含两个式 (VIII) 的部分的共聚物, 其中, 基团 Y 的至少一个含有至少一个羟基取代基；  
- 用至少一部分活化的二酸 (二酰氯、二酐或二酯) 代替二酸合成的式 (VIII) 的聚合物；

- 其中 X 表示  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_{10}-$  式 (VIII) 的聚合物；和
- 式 (VIII) 的聚合物，其中，聚合物终止于多官能链，这种多官能团链选自单官能胺、单官能酸、单官能醇，包括脂肪酸、脂肪醇和脂肪胺，例如辛胺、辛醇、硬脂酸和硬脂醇。

5 与聚酰胺的情况一样，通过在具有非硅氧烷性质的  $\alpha, \omega$ -双官能嵌段（如聚酯、聚醚或聚烯烃）的存在下进行合成聚合物的反应，聚氨酯或聚脲硅氧烷和基于烃的聚氨酯或聚脲的共聚物可以用于本发明中。

10 由前面可以看出，由本发明的均聚物或共聚物组成的胶凝剂可以在聚合物的主链中包含硅氧烷部分，并且在聚合物的主链中或在其末端，或者在主链的侧链或支链上包含能建立氢相互作用的基团。这可能对应于下列五种排列：



15 其中，实线是硅氧烷聚合物的主链，方块表示能建立氢相互作用的基团。

在情况 (1) 中，能建立氢相互作用的基团排列在主链的两端。在情况 (2) 中，能建立氢相互作用的两个基团排列在主链两端的每一端处。

在情况 (3) 中，能建立氢相互作用的基团排列在重复部分形式的主链内。

在情况(4)和(5)中，这些是其中能建立氢相互作用的基团排列在第一个系列部分的主链的支链上的共聚物，所述第一个系列部分与不含能建立氢相互作用的基团的部分共聚。值n、x和y使得该聚合物就用于使基于硅油的脂肪相胶凝的试剂来说具有希望的性质。

5 根据本发明，在一种或多种上述聚合物的帮助下并结合具有疏水表面的固体颗粒来获得含有至少一种硅油的液体脂肪相的结构化。

作为可以使用的聚合物的实例，可以提及根据文献 US-A-5981680[5]的实施例1和2获得的硅氧烷聚酰胺。

10 在本发明的组合物中用作胶凝剂的聚合物和共聚物有益的是具有40-190°C的软化点。优选地，它们具有50-140°C的软化点，更优选的是70-120°C的软化点。该软化点低于公知结构化的聚合物的软化点，这促进了作为本发明的目的的聚合物的应用，并限制了液体脂肪相的变质。

15 它们在硅油中具有良好的溶解性，并且产生宏观均匀的组合物。优选的是，它们的平均分子量为500-200000，例如为1000-100000，优选为2000-30000。

20 根据本发明，该组合物的硬度优选的是20-2000 gf，更优选的是20-900 gf，特别优选的是20-600 gf，例如为150-450 gf。该硬度可以根据探针刺入所述组合物的方法测量，特别是借助于装有高25毫米、直径8毫米的硬橡胶圆筒的组织结构分析仪(例如来自Rheo的TA-TXT2)的测量。硬度测定在20°C、在所述组合物的5个样品中心进行。以2毫米/秒的预速度，然后以0.5毫米/秒的速度，最后以2毫米/秒的后速度，把圆筒引入到组合物的每个样品中，总位移为1毫米。记录的硬度值是最大峰的值。测量误差为±50 gf。

25 还可以通过“筒子纱线法(cheesewire)”测量硬度，它包括使用来自Indelco-Chatillon公司的DFGHS 2拉伸试验机以100毫米/分钟的速度移动，切割直径8.1毫米的口红管并在20°C测量硬度。它表示为在这些条件下切割口红条所需的剪切力(用克力表示)。根据该方法，根据本发明的条形组合物的硬度为30-300 gf，优选的是30-200 gf，例如30-120 gf。

根据本发明的组合物的硬度使得该组合物是自支撑的，并且可以容易地分离，以便在皮肤和唇部形成令人满意的附着。此外，具有这

种硬度的本发明的组合物表现出良好的冲击强度。

根据本发明，条形的组合物具有可变形的且柔软的弹性固体的性质，在涂敷时获得值得注意的弹性柔软性。现有技术的条形组合物没有这种弹性和柔软性性质。

5 根据希望的凝胶硬度并且根据预期的特定用途选择双亲性硅氧烷和聚合物的总含量。聚合物和双亲性化合物各自的含量必须使得可以获得容易分离的条。实际上，聚合物的量(作为活性物料)占组合物总重量的 0.5% - 80%，优选的是 2% - 60%，更优选的是 5% - 40%。双亲性硅氧烷(多种)的总量占组合物总重量的 0.1% - 20%，优选的是  
10 0.1% - 10%。

本发明的组合物也可以包含在所考虑的领域中常用的任何成分，特别是选自可溶于多元醇或脂肪相中的染料、在抗氧化剂中提到的水、必需的油、防腐剂、香料、脂溶性聚合物、尤其是基于烃的脂溶性聚合物如聚亚烷基或聚月桂酸乙烯酯、液体脂肪相胶凝剂、蜡、树胶、树脂、表面活性剂例如磷酸三油醇酯、附加的化妆品或皮肤活性剂如水、软化剂、保湿剂、维生素、液体羊毛脂、必需脂肪酸、脂溶性防晒剂或可溶于多元醇的防晒剂、和它们的混合物的那些成分。根据本发明的组合物还可以包含离子型和/或非离子型的油脂囊泡。除了水以外，这些成分也可以以通常的方式存在于组合物中，其比例为组合物总重量的 0 - 20%，优选的是 0.1 - 10%。  
20

在组合物含有水性相的情况下，即属于油包水或水包油简单乳液或水包油包水或油包水包油多重乳液的情况下，这种水性相可以占组合物总重量的 0.1 - 70%，尤其是 0.5 - 40%，优选的是 1 - 20%。这种水性相可以含有水和任何与水混溶的化合物，例如多元醇。这种水性相也可以用合适的胶凝剂凝胶化。优选地，本发明的组合物为连续脂肪相形式，特别是无水形式的。  
25

本发明的组合物特别地可以含有一种或多种蜡，例如聚乙烯蜡，但是如果希望获得有光泽的制品，则避免使用蜡。一般来说，蜡的用量不超过 20%，优选的是 10%，例如它占组合物总重量的 3 - 5%。  
30

根据本发明的组合物可以是用于角蛋白材料如皮肤、嘴唇和/或覆盖物的任选地染色的皮肤或护理组合物形式的、防晒防护组合物或身体卫生组合物形式的、尤其是条形的卸装产品形式的。它尤其可以用

作皮肤、覆盖物或嘴唇的护理基底(护唇膏, 用于防护嘴唇抵抗冷和/或日光和/或风, 或者用于皮肤、指甲或头发的护理霜).

本发明的组合物还可以是用于皮肤的有色化妆制品, 特别是粉底, 任选地具有护理和治疗性质、胭脂、香粉、眼影、遮盖用化妆品、

5 眼线膏或用于身体的化妆制品; 嘴唇化妆品如口红, 优选具有护理或治疗性质; 用于覆盖物如指甲或睫毛的化妆, 特别是睫毛饼形式的, 或者用于眉毛和头发的化妆, 尤其是笔形的. 特别地, 本发明的组合物可以是含有美容和/或皮肤活性剂如保湿剂、神经酰胺、维生素、防晒剂或愈合剂的美容制品.

10 在化妆组合物的情况下, 疏水固体颗粒可以构成用于化妆皮肤、嘴唇和/或覆盖物的(多种)颜料.

不用说, 本发明的组合物必须是美容化妆或皮肤方面可以接受的, 即它必须含有无毒的生理上可接受的介质, 这些介质可以涂抹到人类的皮肤、覆盖物或嘴唇上. 为了本发明的目的, 表述“化妆品上15 可接受的”是指具有令人愉悦的外观、气味、感觉和可能的味道的组合物.

根据本发明, 该组合物在没有扩散的颗粒(例如某些填料和颜料)的条件下, 可以是透明无水的硬凝胶形式的, 特别是无水条形的.

20 根据本发明, 该组合物还可以含有可以选自亲脂性染料和亲水性染料和它们的混合物的染料.

脂溶性染料例如是苏丹红(Sudan red)、DC红17号、DC绿6号、 $\beta$ -胡萝卜素、豆油、苏丹棕(Sudan brown)、DC黄11号、DC紫2号、DC橙5号、喹啉黄和胭脂红. 特别可以占组合物重量的0-20%, 优选的是0.1-6%(如果存在的话).

25 根据本发明的组合物可以用在美容化妆或皮肤中常用的公知方法制造. 它可以通过以下方法制造, 即把聚合物至少加热到其软化点, 向其中加入油(或多种油)、颗粒、(多种)双亲性硅氧烷、根据需要加入染料和添加剂, 然后全部混合直至获得肉眼观察为均匀的溶液. 所得的均匀混合物然后注入合适的模具中, 例如口红模具, 或者直接30 注入包装品中(特别是盒子或盘).

本发明的另一个目的是用于人类角蛋白材料, 特别是皮肤、嘴唇和覆盖物的美容护理、化妆或治疗方法, 其包括向角蛋白材料涂抹所

述组合物，特别是上面限定的美容化妆组合物。

本发明的另一个目的是足够量的至少一种聚合物、疏水的固体颗粒和至少一种两亲性硅氧烷在化妆品组合物中或者在制造生理上可接受的组合物中的应用，所述组合物含有液体连续脂肪相，该液体脂肪相包含至少一种硅油，以便以硬度为 20 – 2000 gf，优选的是 20 – 900 gf，更优选的是 20 – 600 gf 的自支撑固体形式结构化所述组合物，所述聚合物的重均分子量为 500 – 500000，优选的是 2000 – 30000 的聚合物(均聚物或共聚物)，其含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 – 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、脲基、和双脲基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 – 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

本发明的另一个目的是含有至少一种硅油的连续液体脂肪相在化妆品组合物中或者为了制造生理上可接受的、刚性、自支撑、有光泽和/或抗迁移的组合物中的应用，所述硅油基本上用足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水的固体颗粒和至少一种双亲性硅氧烷结构化，所述聚合物重均分子量为 500 – 500000，含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 – 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、脲基、和双脲基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 – 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

本发明的另一个目的是足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水的固体颗粒和至少一种双亲性硅氧烷在化妆品组合物中或者在制造生理上可接受的组合物中的应用，所述组合物含有液体连续脂肪相，该液体脂肪相包含至少一种硅油，以便以自支撑固体形式结构

化所述组合物，所述聚合物的重均分子量为 500 - 500000，并含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

本发明还涉及含有至少一种硅油的连续液体脂肪相在化妆品组合物中或者在制造生理上可接受的组合物中作为限制所述组合物迁移的试剂的应用，所述液体脂肪相基本用足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水的固体颗粒和至少一种双亲性硅氧烷结构化，所述聚合物的重均分子量为 500 - 500000，含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 的温度下可溶于所述液体脂肪相中。

本发明的另一个目的是一种限制含有包含至少一种硅油的液体脂肪相的化妆品组合物迁移的美容化妆方法，其包括用足够量的至少一种聚合物(均聚物或共聚物)、亲水的固体颗粒和至少一种双亲性硅氧烷结构化所述脂肪相，所述聚合物的重均分子量为 500 - 500000，含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的 1 - 1000 个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、胍基、和双胍基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该聚合物在室温下为固体并且在 25 - 250°C 的温度下可溶于所述液体

脂肪相中。

本发明的另一个目的是一种用于皮肤、嘴唇和/或覆盖物，特别是用于嘴唇的化妆条，其含有亲水的固体颗粒，该固体颗粒由至少一种其用量足以化妆皮肤、嘴唇和/或覆盖物的颜料、至少一种双亲性硅氧烷和液体连续脂肪相组成，所述液体连续脂肪相包含至少一种硅油，用至少一种聚合物(均聚物或共聚物)结构化，所述聚合物的重均分子量为500-500000，含有至少一个部分，该部分包含：

- 至少一个聚有机硅氧烷基团，由在该部分的链中或者以接枝形式的1-1000个有机硅氧烷单元组成，和
- 至少两个能建立氢相互作用的基团，选自酯、酰胺、磺酰胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、草酰氨基、脲基、和双脲基和它们的组合，条件是至少基团之一不是酯基，

该颜料、脂肪相、双亲性硅氧烷和聚合物形成生理上可接受的介质。

具体实施方式

在下面的含有硅氧烷聚酰胺、亲水颜料(未处理的氧化铁和氧化钛)和由任选与氧化乙烯化/氧化丙烯化的PDMS混合的氧化乙烯化聚二甲基硅氧烷(PDMS)组成的双亲性硅氧烷的化妆配方的实施例中更详细地说明本发明。在这些实施例之一中，还加入由聚(12-羟基硬脂酸)组成的非硅氧烷双亲性化合物。用量以质量百分数给出。化合物主要按CTFA名称(“International Cosmetic Ingredient Dictionary”)给出。所表示的粘度在25℃、大气压下测定。

## 实施例 1：口红

组成		
聚(12-羟基硬脂酸) Solperse 21 000		2%
在环五硅氧烷 D5 中的 $\alpha$ - $\omega$ 氧化乙稀化/氧化丙烯化的 PDMS (来自 Goldschmidt 的 Abil EM90)		3%
苯基三甲聚硅氧烷(来自 Dow Corning 的 DC 556, 20 cSt)		40%
氯化异链烷烃(来自 Nippin Oil Fats 的 Parleam®)		18%
颜料(红色和黄色氧化铁和氧化钛)		10%
聚乙烯蜡(来自 Petrolite 的 Performalene® 500)		12%
专利 US 5981680 的实施例 2 的硅氧烷聚酰胺		15%
防腐剂 适量		
香料 适量		

所述颜料具有下列颜色指数 (CI):

红色氧化铁 CI: 77491 (95/5)

5 黄色氧化铁 CI: 77492 (95/5)

氧化钛 CI: 77891 (95/5)

95/5 是指有 95 重量% 的氧化物和 5 重量% 的涂层。

将所述蜡和所述聚合物在部分液体脂肪相中加热, 该液体脂肪相含有 Parleam 和部分苯基三甲聚硅氧烷, 获得这种口红。将颜料、  
10 Solperse、The Abil EM 90 在其它部分的油中在室温下单独混合在一起, 然后在三辊磨中研磨。将这种研磨物料加入到蜡和硅油的熔融混合物中, 然后使全部物料均匀化。在连续搅拌的条件下加入防腐剂和香料, 然后将混合物注入合适的模具中。

在室温冷却后, 获得一种柔软的凝胶, 它可以良好地在嘴唇上滑动并在嘴唇上形成厚的、覆盖性的、稍微暗淡的且为油性的附着, 它不使嘴唇显露出来。

所得的产品具有保持能力性质, 特别是颜色的保持能力, 并且是光滑且不油腻的。

在该实施例中所用的硅氧烷聚酰胺包含 20 个单元的  $[Si(CH_3)_2-0]$ 。如果使用具有更高  $[Si(CH_3)_2-0]$  单元数的聚合物, 获得在熔融态为透明的更硬且更有光泽的凝胶。

## 实施例 2：无水粉底

组成	
PDMS (10 cSt)	适量 100%
苯基三甲聚硅氧烷 (DC-556)	12%
氧化乙烯化的 PDMS (500 cSt)	3%
在环五硅氧烷 D5 (来自 Goldschmidt 的 Abil EM97) 中的 $\alpha$ - $\omega$ 氧化乙烯化/氧化丙烯化的 PDMS: (-85/15)	2%
颜料 (红色和黄色氧化铁和氧化钛)	10%
聚乙烯蜡 (Performalene® 500)	15%
专利 US 5981680 的实施例 2 的硅氧烷聚酰胺	12%
疏水处理的二氧化硅 (三甲基甲聚硅烷基处理)	3%
异壬酸异壬酯	10%
防腐剂 适量	
香料 适量	

与实施例 1 一样制备这种粉底，在向研磨的颜料中引入苯基三甲聚硅氧烷的同时引入二氧化硅，把异壬酸异壬酯引入到蜡和硅油的混合物中。

它具有不油腻、光滑和无光效果的性能，并且具有随时间延长的良好保持能力，特别是颜色的保持能力。

## 实施例 3: 粉底

组成	
PDMS (10 cSt)	适量 100%
苯基三甲聚硅氧烷 (DC 556)	12%
氧化乙烯化的 PDMS (500 cSt)	3%
在环五硅氧烷 D5 (来自 Goldschmidt 的 Abil EM97 ) 中的 $\alpha$ - $\omega$ 氧化乙烯化/氧化丙烯化的 PDMS: (-85/15)	2%
颜料(用氧化铝、然后用 PDMS 处理的红色和黄色氧化 铁和钛的纳米氧化物)	10%
聚乙烯蜡 (PerfomaLen® 500)	15%
专利 US 5981680 的实施例 2 的硅氧烷聚酰胺	12%
疏水处理的二氧化硅 (三甲基甲聚硅烷氨基处理)	3%
异壬酸异壬酯	10%
防腐剂 适量	
香料 适量	

根据与实施例 2 相同的过程制备这种粉底。这些化妆性质与实施例 2 的粉底性质相同。

## 5 实施例 4: 粉底

这种粉底的组成与实施例 3 相同, 但是所用的颜料是疏水处理的  
颜料(用磷酸全氟烷基酯处理的红色氧化铁、黄色氧化铁和氧化钛)代  
替颜料(用氧化铝、然后用 PDMS 处理的红色氧化铁、黄色氧化铁和钛  
的纳米氧化物)。

10 按照与实施例 2 相同的过程, 获得与实施例 2 的粉底性质相同的  
粉底。

## 引用的参考文献

- [1] EP-A-1 068 856
- [2] US-A-5 874 069
- [3] US-A-5 919 441
- 5 [4] US-A-6 051 216
- [5] US-A-5 981 680
- [6] US-A-5412 004
- [7] EP-A-1 048 686
- [8] WO-A-02/17870
- 10 [9] WO-A-02/17871